N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 4654

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en tout

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Monsieur Edmond SAMUEL

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DE QUELQUES ELEMENTS DE TRANSITION.

2ème Thèse : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le Mars 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. H. NORMANT Président

J. BENARD)
R. SETTON (Examinateurs
M. BIGORGNE)

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 4654

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en tout

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Monsieur Edmond SAMUEL

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DE QUELQUES ELEMENTS DE TRANSITION.

2ème Thèse : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le Mars 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. H. NORMANT Président

J. BENARD)
R. SETTON (Examinateurs
M. BIGORGNE)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0035

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1966, n° 11, p. 3548.

N° 607. — Les complexes-π des métaux de la colonne IV A avec le cyclopentadiène, l'indène et le fluorène (*).

par Edmond Samuel.

Laboratoire de photosynthèse du CNRS, Gif-sur-Yvette (**).

(*Manuscrit reçu le* 18.3.66,)

Les métaux de la colonne IVA sont capables de donner avec les cycles aromatiques à cinq atomes de carbone, des complexes qui appartiennent à la famille des métallocènes. Sont étudiés les composés de formule générale R_2MX_2 où :

R = radical cyclopentadiényle (Cp), méthyle-cyclopentadiényle (Me-Cp), indényle (Ind), tétrahydroindényle (t.h.Ind), et fluorényle (flu).

M = Ti, Zr et Hf.

X = halogène.

Les préparations et les propriétés de ces composés sont décrites, et leur stabilité est discutée en fonction de la nature de R et de M En milieu aqueux, et pour R = Cp, on montre qu'il est possible dans certains cas de remplacer X par des anions comme $(SCN)^-$, $(OCN)^-$, $(NO_3)^-$, et S^{2-}; on montre aussi que dans certaines réactions les composés que l'on obtient n'ont pas la même structure suivant que M = Ti ou Zr.

Aux composés R_2MX_2 il correspond en général des oxydes de formule $(R_2MX)_2O$ qui comportent la liaison linéaire M — O — M. Ils sont faciles à préparer surtout lorsque M = Zr, et le mode d'obtention des dérivés qui ont été isolés est décrit dans chaque cas. Leurs propriétés spectroscopiques ont un intérêt tout particulier surtout lorsque le cycle est substitué, et la comparaison de leurs spectres IR, RMN et UV avec ceux des dérivés dihalogénés permet de tirer certaines conclusions sur la nature de la liaison métal-cycle dans chaque type de composé.

Parmi les complexes π-cyclopentadiényliques des éléments de transition, les dérivés des métaux de la colonne (IV A) du tableau périodique (Ti, Zr, Hf) occupent une place importante en raison de leur intérêt, autant théorique que pratique. En effet, ces métaux ont leurs orbitales *d* pauvres en électrons, et la règle du nombre atomique que l'on a cherchée à appliquer sur les métallocènes pour expliquer leur stabilité, se trouve insuffisante si on essaye de l'appliquer sur $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ou sur $(C_5H_5)_2Ti$ par exemple; l'atome métallique dans ces composés est loin d'atteindre la configuration électronique d'un gaz rare. L'intérêt pratique réside dans la possibilité de leur emploi comme catalyseurs de polymérisation des oléfines; de nombreux brevets ont été déposés à ce sujet (1, 2), et la structure de $Cp_2TiCl_2.Al(C_2H_5)_2$ a été déterminée (3) dans le cadre des recherches poursuivies dans ce but.

Nous présentons dans ce qui suit les résultats des études que nous avons menées sur les complexes de Ti, Zr et Hf avec le cyclopentadiène et quelques-uns de ses dérivés substitués comme l'indène et le fluorène. Les composés que nous allons considérer dérivent surtout du degré d'oxydation IV du métal. Ils ont pour formule générale R_2MX_2 où R = radical aromatique, M = métal de la colonne IV A et X = halogène ou autre groupement électronégatif.

(*) Thèse présentée à la faculté des Sciences de Paris intitulée « Contribution à l'étude des complexes organométalliques de quelques éléments de transition » Mars 1966.

(**) Adresse actuelle : Laboratoire de Chimie Minérale, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

I. — Dérivés avec le Cyclopentadiène.

Préparation : En 1954 G. Wilkinson et J. Birmingham ont isolé les dérivés Cp_2TiBr_2 et Cp_2ZrBr_2 (4). Si la préparation du premier est relativement aisé, celle du second présente certaines particularités qu'il est utile de préciser.

Dans un mémoire précédent (5), nous avons signalé la méthode qui permet d'obtenir Cp_2ZrCl_2 en assez bons rendements. Rappelons qu'elle consiste à faire réagir CpLi sur $ZrCl_4$ anhydre dans le THF à raison de 2/1 moles. Nous avons précisé également que pour avoir un produit pur il était indispensable de traiter par HCl le produit que l'on isole de cette réaction. Le but précis de cette opération était devenu clair lorsque nous avons pu mettre en évidence la formation, en même temps que le dichlorure, d'un oxyde de formule $(Cp_2ZrCl)_2O$ que nous décrirons plus tard. L'action de HCl avait donc pour effet de convertir cet oxyde intégralement en dérivé dichloré :

$$(Cp_2ZrCl)_2O + 2\,HCl \longrightarrow 2\,Cp_2ZrCl_2 + H_2O$$

L'oxyde se forme probablement par réduction du dérivé dichloré en monochloré suivie d'une oxydation :

$$Cp_2ZrCl_2 \xrightarrow{\text{réd.}} Cp_2ZrCl \xrightarrow{O} (Cp_2ZrCl)_2O \qquad 2$$

le réducteur étant CpLi (ou CpNa) présent dans le milieu, et l'oxygène provenant du solvant (en général un éther)

TABLEAU I

Rendements en Cp_2ZrCl_2 d'après la nature du métal alcalin utilisé, et le rôle du traitement par HCl.

Métal alcalin			C_5H_6 ml	$ZrCl_4$		Traitement avec HCl gaz	Cp_2ZrCl_2		Rdt
Nature	g	moles		g	moles		g	moles	%
Lithium	2,5	0,36	30	40	0,17	—	37	0,12	75
—	3	0,43	35	45	0,19	—	40	0,13	70
—	5	0,71	93	65	0,28	—	55	0,19	64
Sodium	10	0,43	39	50	0,21	—	—	—	0 à 30 %
—	7	0,30	31	36	0,14	—	—	—	—
—	15	0,65	60	75	0,32	+	65	0,22	75
—	10	0,43	40	50	0,21	+	45	0,15	80

ou de l'air pendant l'extraction. Ceci est devenu encore plus évident lorsque nous avons réussi à obtenir l'oxyde seul par action de CpNa sur $ZrCl_4$ à raison de 3/1 moles (voir partie expérimentale).

Nous avons signalé en outre (5) que le rendement était nettement plus faible si on utilisait CpNa au lieu de CpLi comme intermédiaire. Ici encore, il s'est révélé plus tard que le traitement par HCl gaz du milieu réactionnel avant de procéder à l'extraction du produit avait pour effet d'améliorer le rendement d'une manière considérable. Le tableau ci-dessus résume les résultats des nombreuses préparations que nous avons effectuées.

Propriétés. — Nous nous limitons à décrire les propriétés des dérivés Cp_2MX_2 dans la mesure où elles donnent lieu à des observations, nouvelles à notre connaissance, par rapport aux nombreux travaux parus sur le sujet. Nous classons les réactions que nous avons réalisées en deux catégories :

a) réactions en milieu organique.
b) réactions en milieu aqueux.

a) *Réactions en milieu organique.*

Réduction. — G. Wilkinson a observé (4) que le passage au degré d'oxydation 3+ du métal est relativement aisé dans le cas du Cp_2TiCl_2 (par la colonne de Jones, ou par la poudre de zinc dans le THF à chaud). Cp_2ZrCl_2 ne se réduit pas dans les mêmes conditions. Nous avons essayé l'action des métaux alcalins dans le THF; le sodium et le potassium sont sans action, le lithium réagit d'une manière particulière.

Action du Li *sur* $Cp_2Zr\ Cl_2$. — Le lithium laminé réagit vigoureusement sur une solution de Cp_2ZrCl_2 dans le THF. Sous atmosphère inerte, et par agitation, la solution se colore rapidement, et au bout d'une heure 1 at. g. du métal est consommé par molécule. Aucun précipité (LiCl par exemple) ne se forme en fin de réaction; la solution s'oxyde immédiatement à l'air, et se décolore instantanément par addition de $CHCl_3$ ou de CCl_4; en aucun cas avons nous réussi à isoler un dérivé cristallisé. La carbonatation ne conduit pas à un produit identifiable. Il s'agit probablement de la participation du cycle aromatique à cette réaction, mais il est probable également que le métal passe à un degré d'oxydation inférieur.

Action des bases-hydrolyse. — D'une manière générale, les dérivés Cp_2MX_2 peuvent s'hydrolyser par action des bases en milieu organique et en présence des faibles quantités d'eau pour donner des oxydes :

$$\underset{\text{I}}{2\ Cp_2MX_2} + 2\ \text{Amine} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{II}}{Cp_2M-O-MCp_2} + 2\ \text{Amine.HCl} \quad 3$$

X est en général Cl ou Br. Il est admis maintenant que la liaison métal-oxygène-métal dans (II) est linéaire. Mais les conditions expérimentales dépendent surtout de la nature du métal central.

Cas où M = Zr *ou* Hf. — La réaction a lieu facilement, il suffit d'ajouter une base faible sur une solution organique du dichlorure; l'addition d'eau n'est pas nécessaire si la réaction est faite dans un récipient ouvert à l'air libre, et ceci constitue une particularité frappante. Les chlorhydrates ou bromhydrates de l'amine précipitent, et on cristallise l'oxyde dans les liqueurs mères.

Dans un mémoire précédent (6), nous avons signalé l'action des bases faibles sur Cp_2ZrCl_2 et nous avons donné les propriétés du produit que l'on isole, ainsi que son spectre IR, sans préciser toutefois sa structure exacte. La seule formule empirique qui nous paraissait probable était $C_{10}H_9ZrCl$. Nous savons maintenant que la formule exacte est celle de l'oxyde (II), et le comportement un peu particulier de la réaction laisse comprendre pourquoi il n'était pas évident au départ d'admettre qu'il s'agissait d'une hydrolyse. A ceci s'est ajouté des difficultés d'ordre analytique, car l'oxygène est présent dans l'oxyde en faibles quantités qu'on ne peut pas déduire par différence ni doser en présence du métal par les techniques courantes de microanalyse. La formule de cet oxyde a été finalement mise en évidence par un moyen indirect.

En 1963, Nesméyanov et ses collaborateurs étudiaient (7) l'hydrolyse de Cp_2ZrCl_2 dans le but de remplacer les chlores par des groupements alcoyles, ceci afin d'isoler des composés homologues des alcoxydes bien connus de titane et de zirconium (8, 9). En effet, ces derniers se préparent toujours par action d'une base organique sur le tétrachlorure du métal en milieu non aqueux. Il était donc intéressant de voir le comportement de Cp_2ZrCl_2 qui est beaucoup moins sensible à l'hydrolyse que $ZrCl_4$. Ainsi, les auteurs ont réussi à préparer des dérivés hygroscopiques III où R = C_2H_5, C_3H_7, par action de l'alcool ROH sur Cp_2ZrCl_2 dans le benzène en présence de triéthylamine :

$$Cp_2ZrCl_2 + ROH \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} \underset{\text{III}}{Cp_2(RO)ZrCl} + (C_2H_5)_3NHCl \quad (4)$$

Ces dérivés s'hydrolysent à l'air humide de la manière suivante :

$$2\ (C_2H_5O)Cp_2ZrCl + H_2O \longrightarrow \underset{\text{II}}{(Cp_2ZrCl)_2O} + 2\ C_2H_5OH \quad (5)$$

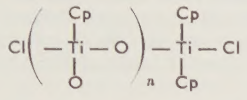
Le produit II ainsi formé répondait exactement à notre description du produit que nous avons isolé (6), surtout du point de vue identité de leurs spectres IR. Dès lors, la présence de la liaison Zr — O — Zr dans II est devenue une conséquence de l'hydrolyse de I. Cette liaison est présente aussi dans des produits comme

$$(ROCO)_3 - Zr - O - Zr(OCOR)_3$$

connu depuis peu de temps; elle est présente également dans la zircone (10, 11), et elle est responsable de l'absorption intense observée en IR dans la région de 13 microns.

Notons enfin que les bases fortes comme la diéthylamine clivent la molécule Cp_2ZrCl_2 facilement, et que le di-iodure ne donne pas l'oxyde $(Cp_2ZrI)_2O$ de la même manière que le dichlorure; il est possible d'obtenir ce dernier par une méthode en milieu aqueux que nous décrirons plus tard.

Cas où M = Ti : Lorsque M = Ti, les conditions expérimentales sont différentes. En effet, Cp_2TiCl_2 est relativement stable, et les bases organiques faibles telles que l'aniline ou la pyridine sont sans action. Par contre les bases fortes à l'air libre donnent bien des chlorhydrates en solution organique, mais après filtration, l'oxyde $(Cp_2TiCl)_2O$ ne cristallise pas, mais il se forme des polymères (12) :



En effet, des liqueures mères on précipite par le pentane un solide jaune amorphe qui donne en IR une absorption continue à partir de 900 cm^{-1}. Pour obtenir par hydrolyse l'oxyde sous forme cristallisé, il faut opérer à l'abri d'oxygène; (voir partie expérimentale). La réaction se fait mieux avec le dibromure. Cette méthode est d'un intérêt surtout théorique, car elle nous a permis d'établir un parallélisme dans le comportement des dérivés des trois métaux Ti, Zr et Hf, les trois oxydes homologues ainsi obtenus présentant la même absorption dans l'infrarouge (fig. 1). Parallèlement à nous, S. A. Giddings (12) a préparé $(Cp_2TiCl_2)_2O$ par une méthode différente avec un meilleur rendement. Le dérivé $(Cp_2TiBr)_2O$ a été signalé pour la première fois par Noth et Hartwimmer (13).

Les oxydes $(Cp_2MX)_2O$ sont totalement insolubles dans l'eau; ils sont moins solubles que les dérivés dihalogénés dans les solvants organiques, et ils fondent à des températures plus élevées.

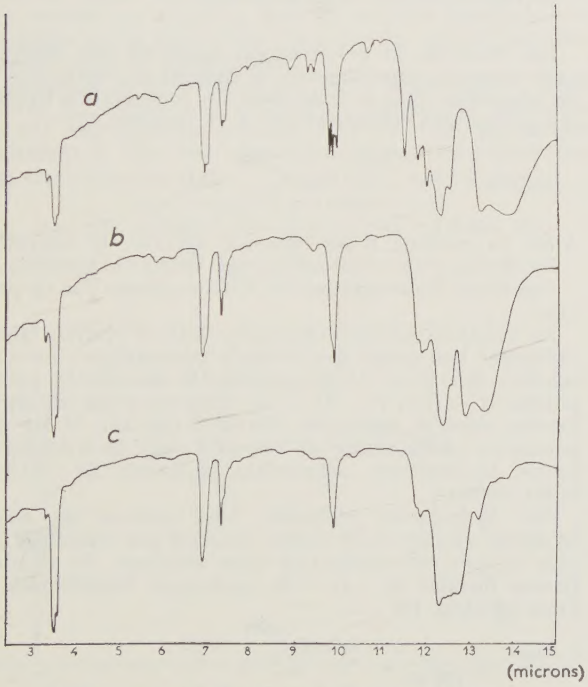


Fig. 1. — Spectres infrarouge dans le nujol de :

a) $(Cp_2TiCl)_2O$, *b*) $(Cp_2ZrCl)_2O$, *c*) $(Cp_2HfCl)_2O$.

b) *Réactions en milieu aqueux.* — Les composés Cp_2MX_2 (X = halogène) sont en général plus solubles dans l'eau que dans les solvants organiques, la solubilité croît du dichlorure ou di-iodure. Les solutions aqueuses de Cp_2TiCl_2 sont stables, tout au moins partiellement, même à l'ébullition; celles de Cp_2ZrCl_2 se décomposent lentement à froid, et plus rapidement à chaud avec un dégagement de cyclopentadiène. Mais la nature de ces solutions aqueuses et les réactions qu'elles peuvent engendrer furent très peu étudiées jusqu'à présent.

G. Wilkinson a identifié l'ion $Cp_2Ti(OH)^+$ en séparant sous forme cristallisé (4) le dérivé $Cp_2Ti(OH)Br, H_2O$ par évaporation d'une solution aqueuse du dibromure de titanocène.

Nous avons constaté que certains sels alcalins en solution dans l'eau peuvent donner avec ces composés deux types de réactions :

1) Réactions de double échange :

$$Cp_2MX_2 + 2\,NaY \longrightarrow Cp_2MY_2 + 2\,NaX \quad (6)$$

Y = anion différent de X, en général monovalent.

Dans ce cas Cp_2MY_2 est totalement insoluble dans l'eau et il précipite immédiatement.

2) Réactions de précipitation, qui font probablement intervenir l'ion $Cp_2M(OH)^+$:

$$Cp_2M(OH)^+ + Y^- \xrightarrow{H_2O} Cp_2M\langle^{OH}_{Y}\,,\ xH_2O \quad (7)$$

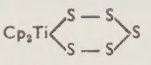
Le produit précipite lentement sous forme cristallisé si on enrichit la solution en ions Y^-. Ceci se fait par addition d'une solution saturée de NaY par exemple, sur une solution saturée de Cp_2MX_2. En fait, dans certains cas le mécanisme n'est pas le même ni la nature des produits obtenus selon qu'il s'agisse du dérivé de titane ou celui de zirconium. Nous examinerons les cas des chlorures à titre d'exemple.

a) *Cas de* Cp_2TiCl_2. — Les réactions de double échange se font avec :

une solution de	KOCN	pour donner	$Cp_2Ti(OCN)_2$
—	KSCN	—	$Cp_2Ti(SCN)_2$
—	$(NH_4)_2S$	—	Cp_2TiS_5

(Le sulfure d'ammonium est toujours à l'état de polysulfure en solution.)

Tous ces produits sont stables. Ils sont solubles dans les solvants organiques à partir desquels on peut les recristalliser. Les deux premiers montrent les bandes caractéristiques en IR des groupements $(OCN)^-$ et $(SCN)^-$ dans la région de 2 000 cm^{-1}. Pour le polysulfure, nous proposons la structure suivante :



Un autre sulfure de formule $Cp_2Ti(SH)_2$ a été signalé récemment (14); il est instable et se décompose en solution benzénique avec dégagement de H_2S.

Nous avons obtenu également, mais en milieu organique, des dérivés de Cp_2Ti^{++} contenant à la fois du chlore et du soufre. Ils s'obtiennent par addition du soufre en poudre sur les solutions vertes de Cp_2TiCl dans l'acétone ou le THF (voir partie expérimentale sur la réduction de Cp_2TiCl_2). Par évaporation du solvant et recristallisation dans le benzène on obtient des poudres cristallines dont la couleur varie selon la préparation (rouge-marron ou marron foncé), probablement en raison de la teneur variable en soufre.

Les réactions de précipitation se font à partir des solutions concentrées de Cp_2TiCl_2 ou Cp_2TiBr_2 par addition du réactif en solution saturée.

L'addition de NaF donne immédiatement un précipité de $Cp_2Ti_2F_2$. En fait c'est une réaction de double échange; elle constitue une préparation facile de ce dernier. Wilkinson l'obtient par action de HF sur le dichlorure (4).

NaCl ne donne pas de précipité.

NaBr, NaI et $NaNO_3$ donnent des précipités qui se déposent lentement à l'état cristallisé. Leurs spectres IR donnent, en dehors des bandes OH et H — O — H, une bande intense dans la région de 750 cm^{-1} caractéristique de la liaison Ti — O — Ti (fig. 2*a*). La présence d'une telle liaison dans les produits ainsi obtenus n'est pas compatible avec le mécanisme que nous avons proposé dans la réaction (7) écrite ci-haut. Il faut donc admettre la formation intermédiaire de l'ion

$$[Cp_2Ti - O - TiCp_2]^{++}$$

par exemple, et la réaction globale serait la suivante :

$$2\,Cp_2TiCl_2 + 2\,NaY + (x+1)H_2O \longrightarrow \underset{(IV)}{(Cp_2TiY)_2O,\ xH_2O} + 2\,NaCl + 2\,HCl \quad (8)$$

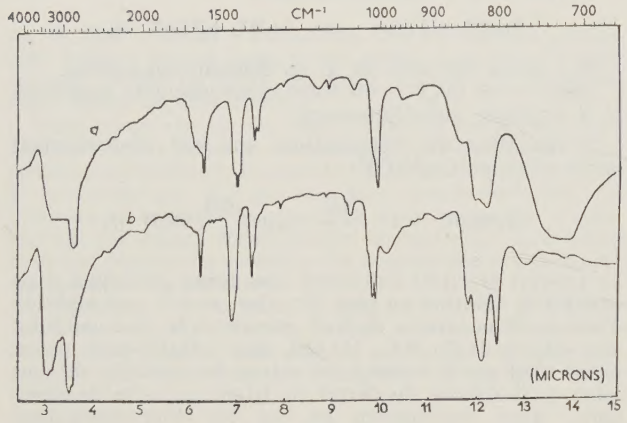


Fig. 2. — Spectres infrarouge dans le nujol de :

a) $(Cp_2TiBr)_2O,\ 3\,H_2O$, *b*) $Cp_2Zr\langle^{OH}_{Br}, H_2O$

Il est probable d'ailleurs que les deux réactions (7 et 8) se font en même temps. Nous avons trouvé que,

pour $Y = NO_3^-$, $x = 4$
— $Y = Br,\ I$, $x = 3$.

Nous avons préparé aussi l'hydroxybromure signalé par Wilkinson (4) à titre de vérification, et nous avons constaté que sa couleur ainsi que son spectre IR étaient identiques au produit qui précipite de la réaction (8) dans le cas où $Y = Br^-$. Il s'agit donc d'un même produit dont la formule pourrait être :

$$\underset{1}{2\,Cp_2Ti(OH)Br,\ H_2O} \quad \text{ou} \quad \underset{2}{(Cp_2TiBr)_2O,\ 3\,H_2O}$$

les deux ayant la même constitution chimique, seule la formule **2** peut rendre compte du spectre IR obtenu.

Ces produits (IV) ainsi préparés sont solubles dans l'eau. Ils sont soluble également dans les solvants organiques polaires, et par recristallisation dans l'acétone par exemple, ils perdent leur molécules d'eau pour donner les oxydes purs à l'état anhydre. Tout ceci peut être suivi facilement par les spectres IR (cf. fig. 2*a* et 1*a*). Ces oxydes peuvent également s'obtenir par simple chauffage des hydrates (IV) sous vide à 150 °C.

$$(Cp_2TiBr)_2O,\ 3\,H_2O \xrightarrow[\text{crist. acétone}]{150\ ^\circ C\ \text{ou}} (Cp_2TiBr)_2O + 3\,H_2O \quad (9)$$

Cette déshydratation d'ailleurs n'est pas réversible, les oxydes que l'on obtient sont totalement insolubles dans l'eau. Ceci constitue un moyen simple de les obtenir, sans s'adresser à la préparation (en milieu organique) que nous avons décrite précédemment.

b) *Cas de* Cp_2ZrCl_2. — En opérant d'une manière identique avec les solutions aqueuses de $Cp_2Zr\,Cl_2$, la nature des produits que l'on isole n'est souvent pas la même. Ainsi par double échange on obtient :

avec KSCN un précipité de $Cp_2Zr(SCN)_2$
— KOCN — de :

$$Cp_2Zr(OCN) - O - Zr(OCN)Cp_2$$

— $(NH_4)_2S$ pas de précipité bien défini.

Le dithiocyanate se sublime sous vide en longues aiguilles couleur jaune paille; il est soluble, ainsi que le di-oxycyanate dans les solvants organiques comme le benzène dans lequel il cristallise. Ici encore, le spectre IR permet d'identifier la nature du produit obtenu dans chaque cas (fig. 3).

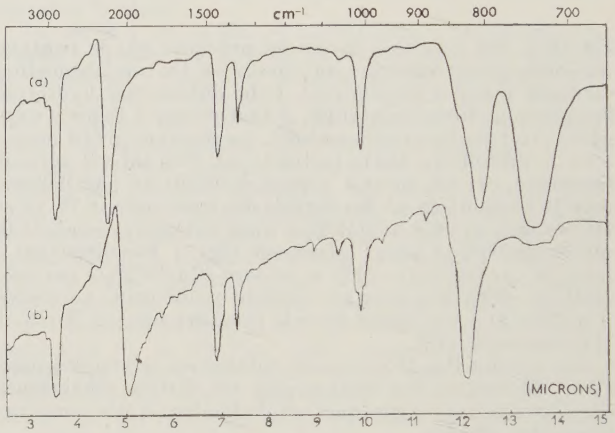


Fig. 3. — Spectres infrarouge dans le nujol de :

a) $[Cp_2Zr(OCN)]_2O$, *b*) $Cp_2Zr(SCN)_2$.

Les réactions de précipitation montrent une différence nette dans le comportement par rapport au dérivé dichloré du titanocène. Ici ce sont bien les hydroxydes hydratés qui précipitent conformément à la réaction (7) :

$$Cp_2ZrCl_2 + 2\,NaY \xrightarrow{H_2O} Cp_2Zr\langle^{OH}_{Y}, xH_2O + 2\,NaCl + HY \quad (10)$$

Ainsi en partant d'une solution saturée de Cp_2ZrCl_2 :

l'addition d'une solution de NaF détruit le produit;

l'addition d'une solution de NaCl ne donne pas de précipité;

les solutions saturées de NaBr, NaI et $NaNO_3$ laissent précipiter lentement des cristaux prismatiques incolores, solubles dans l'eau. Leurs spectres IR montrent, à part les bandes O — H et H — O — H, l'absence d'une absorption intense dans la région de 750 cm^{-1} (fig. 2*b*). Il est donc permis de conclure dans ce cas qu'il s'agit bien des hydroxydes, la structure comportant la liaison Zr — O — Zr étant absente.

Ces hydroxydes hydratés, tout comme les oxydes hydratés du dérivé de titane, donnent par chauffage sous vide ou par recristallisation dans l'acétone, les oxydes à liaison linéaire M — O — M facilement identifiables par leurs spectres IR :

$$2\,Cp_2Zr\langle^{OH}_{Y}, xH_2O \xrightarrow[\text{crist. acétone}]{150\ ^\circ C} Cp_2Zr(Y) - O - Zr(Y)Cp_2 + (2x+1)H_2O$$

Il est intéressant de remarquer que, par simple dissolution des dibromure ou di-iodure de zirconocène dans le minimum d'eau on précipite les hydroxydes hydratés correspondants :

$$Cp_2ZrI_2 \xrightarrow{H_2O} Cp_2Zr\begin{matrix} I \\ OH \end{matrix}, xH_2O$$

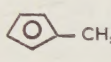
Les analyses donnent pour les produits obtenus par la réaction 10 :

pour $Y = Br^-$, $x = 2$
— $Y = I^-$, $x = 3$
— $Y = NO_3^-$, x voisin de 3.

Cette différence dans le comportement en solutions aqueuses de Cp_2TiCl_2 par rapport à Cp_2ZrCl_2 est surprenante, car on s'attendrait plutôt à ce que le deuxième forme des oxydes hydratés en raison de la facilité avec laquelle on peut former la liaison Zr — O — Zr, et que le premier donne les hydroxydes hydratés en raison de la stabilité des solutions de Cp_2TiCl_2. C'est le contraire qu'on observe, ou tout au moins qu'on peut conclure à partir des données des spectres IR.

II. — Dérivés avec le méthyl-cyclopentadiène.

Dans ce qui suit, Cp — Me représente le ligand méthyl-cyclopentadiényle $C_5H_4 - CH_3$:



$(Cp - Me)_2 ZrCl_2$. — Il a été préparé pour la première fois par Reynolds et Wilkinson (15) et nous avons suivi leur méthode sans difficulté. La réaction s'écrit :

$$2\,(Cp - Me)Na + ZrCl_4 \xrightarrow{THF} \underset{(I)}{(Cp - Me)_2ZrCl_2} + 2\,NaCl$$

C'est un solide incolore, F = 180 °C, sublimable. Il est plus soluble que Cp_2ZrCl_2 dans les solvants organiques, et beaucoup moins dans l'eau. Ceci montre que le caractère covalent devient prédominant.

Hydrolyse et préparation de $[(Cp—Me)_2ZrCl]_2O$: Tout comme le produit non méthylé, I donne par hydrolyse l'oxyde correspondant à liaison Zr — O — Zr, qui montre également à l'IR une absorption intense caractéristique (fig. 4).

$$2\,(Cp - Me)_2ZrCl_2 + 2\,Amine + H_2O \longrightarrow \underset{(II)}{(Cp - Me)_2Zr(Cl) - O - Zr(Cl)(Cp - Me)_2} + 2\,Amine.HCl$$

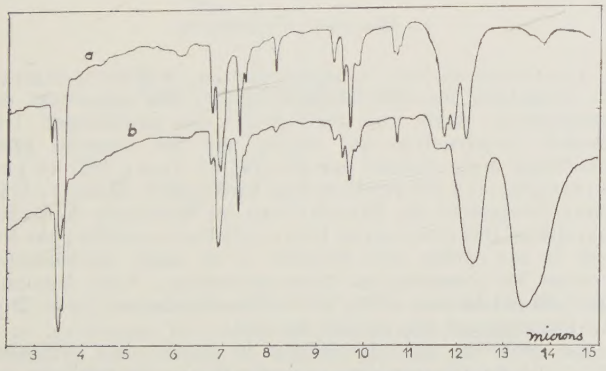


Fig. 4. — Spectres infrarouge dans le nujol de :
a) $(Cp - Me)_2ZrCl_2$, *b*) $[(Cp - Me)_2ZrCl]_2O$.

Mais, pour que cette réaction soit complète, on doit utiliser des bases fortes comme la diéthylamine dans un solvant organique, les bases faibles ne donnant pas une réaction quantitative mais un mélange de (I) et (II). La recristallisation du produit dichloré dans le mélange pyridine - éthanol constitue une préparation rapide et facile de l'oxyde. Remarquons que Cp_2ZrCl_2 traité d'une manière analogue se clive et donne des produits mal définis.

L'action de l'eau présente un intérêt particulier. En effet, le dérivé dichloré y est très peu soluble à froid, mais par chauffage à 60 °C on provoque l'hydrolyse avec précipitation de l'oxyde :

$$2\,(Cp - Me)_2ZrCl_2 + H_2O \xrightarrow{60\,°C} [(Cp - Me)_2ZrCl]_2O + 2\,HCl$$

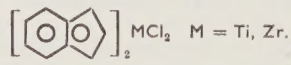
Cependant l'hydrolyse n'est pas totale car la réaction n'a pas lieu en milieu homogène. Ceci fournit encore un exemple où Cp_2ZrCl_2 se serait totalement décomposé.

L'oxyde **2** est un solide incolore, totalement insoluble dans l'eau, même à l'ébullition, plus soluble dans les solvants organiques que le dérivé dichloré.

Les spectres RMN du produit dichloré et de son oxyde présentent des propriétés intéressantes qui seront discutées plus tard.

III. — Dérivés avec l'Indène.

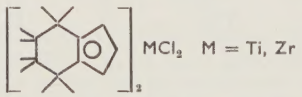
Dans un mémoire précédent (16) nous avons décrit les méthodes de préparation et quelques propriétés des dérivés des métaux IVA avec l'indène, notamment :



Il convient d'ajouter ici que dans la préparation de ces dérivés, ni l'indényl-lithium ni l'indényl potassium ne sauraient être utilisés comme intermédiaires, d'après les essais que nous avons effectués, car le rendement en Ind_2MCl_2 est très pauvre, sinon nul. Seul l'Indenyl-Sodium convient. Comme nous l'avions dit, ces deux dérivés de Ti et de Zr se décomposent facilement lorsqu'ils sont mis en solution dans les solvants organiques à l'air ambiant. On peut les recristalliser cependant de l'acétonitrile ou du nitrométhane secs à condition d'opérer rapidement. Notons que les solutions organiques de Ind_2 Fe s'oxydent à l'air aussi.

Hydrogénation catalytique. — Dans les complexes-π, on sait que la partie du ligand organique qui n'est pas engagée par une liaison avec le métal peut se saturer par hydrogénation. Ainsi le Ind_2 Fe donne le di-tétrahydroindényle Fer (17). Nous avons vérifié que ceci est possible également pour les dérivés dichlorés de titane et de zirconium que nous avons préparés.

Ainsi en présence de platine d'Adams dans le diméthoxy-éthane sec, l'hydrogénation catalytique de Ind_2MCl_2 a lieu avec des rendements acceptables et on obtient les produits suivants :



que nous écrirons $(t.h.Ind)_2MCl_2$, l'expression entre parenthèses indiquant le radical tétrahydroindényle.

Ces deux produits peuvent être identifiés facilement par leurs spectres IR qui montrent les changements attendus lorsqu'on les compare avec les spectres des dérivés non saturés (fig. 5).

(*t.h.* $Ind)_2TiCl_2$. — C'est un solide orange, sublimable, soluble dans la plupart des solvants organiques dans lesquels il cristallise. Sa résistance à l'hydrolyse est remarquable; ainsi il est totalement insoluble dans l'eau, même à l'ébullition. Il résiste à l'ammoniaque à chaud, ainsi qu'à l'acide nitrique dilué et à l'eau oxygénée. Il résiste égale-

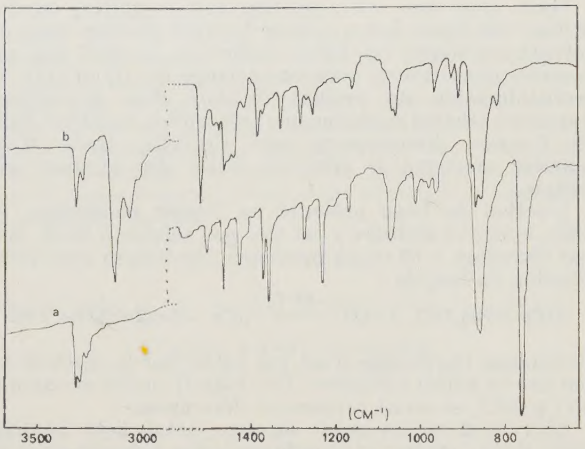


Fig. 5. — Spectres infrarouge dans le KBr de :
a) Ind_2TiCl_2, *b*) (t.h. $Ind)_2TiCl_2$.

ment à l'action des bases fortes comme la diéthylamine en présence d'eau où on peut le dissoudre et le reprécipiter sans qu'une hydrolyse ait lieu. Pour le décomposer il faut utiliser des moyens violents tels l'action de la potasse alcoolique à chaud. Nous n'avons pas réussi à trouver les conditions convenables pour le réduire en dérivé de Ti(III), et de ce fait nous n'avons pas encore réussi à isoler l'oxyde (titoxane) correspondant à laison linéaire Ti — O — Ti.

(*t.h.* $Ind)_2ZrCl_2$. — C'est un solide incolore, sublimable, soluble dans la plupart des solvants organiques. Il est moins résistant à l'hydrolyse que son homologue de titane, mais plus résistant que le dérivé dichloré du méthyl-cyclopentadiène. Ainsi par action d'une base forte, on peut isoler l'oxyde dans certaines conditions.

$[(t.h.\ Ind)_2ZrCl]_2O$. — En raison de la stabilité du dérivé dichloré, les bases faibles comme l'aniline ou la pyridine ne donnent pas une hydrolyse totale.

La meilleure méthode pour obtenir l'oxyde consiste à chauffer au reflux le derivé dichloré dans le mélange pentane-diéthylamine; l'hydrolyse est totale, et la séparation du produit pur est aisée. Tout comme dans les cas précédents, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'eau au milieu réactionnel, il suffit d'effectuer la réaction dans un ballon ouvert à l'air ambiant. Il est remarquable que, dans ces conditions, les dérivés dichlorés homologues du cyclopentadiène et du méthyl-cyclopentadiène se seraient décomposés.

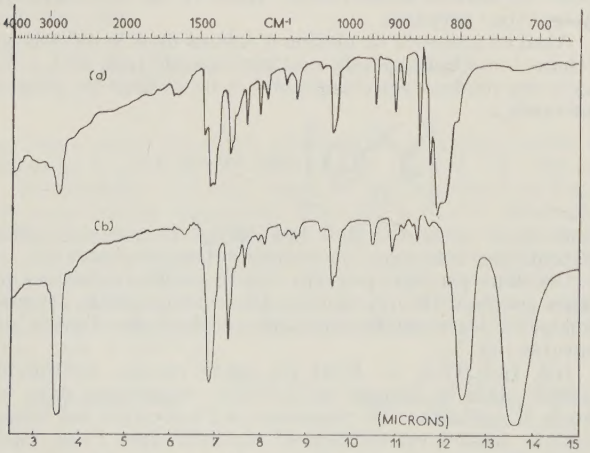
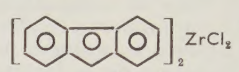


Fig. 6. — Spectres infrarouge dans le nujol de :
a) (t.h. $Ind)_2ZrCl_2$, *b*) $[(t.h.\ Ind)_2ZrCl]_2O$

L'oxyde est un solide incolore, soluble dans la plupart des solvants organiques, recristallisable dans l'éther éthylique. Par action de HCl on régénère facilement le produit dichloré. Son spectre IR, (fig. 6) montre l'absorption caractéristique de la liaison Zr — O — Zr. Son spectre RMN montre des propriétés intéressantes qui seront discutées plus tard.

IV. — **Dérivés avec le fluorène.**

Les détails de la préparation du composé :



ont été donnés dans un mémoire précédent (16). Ajoutons ici que, parmi les dérivés métalliques intermédiaires que nous avons essayés, seul le fluorényle-sodium convient, les autres dérivés comme le Flu-Li ou Flu-K ne permettent pas d'obtenir le produit désiré. Ceci est probablement dû à la nature des solutions que l'on obtient par action du lithium ou du potassium sur le fluorène dans les solvants étherés. En effet, certains auteurs (18) signalent que les métaux alcalins donnent avec le fluorène dans le THF à —90 °C des solutions paramagnétiques dans lesquelles l'existence des radicaux libres a été vérifiée par des mesures de résonance électronique. Notons aussi que seul le diméthoxyéthane convient comme solvant pour préparer Flu-Na en bons rendements (19, 20, 21).

Le dérivé Flu_2ZrCl_2 que nous avons préparé se décompose beaucoup plus facilement que les dérivés homologues de l'indène lorsqu'il est mis en solution dans un solvant organique, et les essais de son hydrogénation ont été jusqu'à présent infructueux. C'est le premier di-fluorényle d'un métal de transition signalé dans la littérature.

Dans les mêmes conditions, les expériences en vue d'obtenir son homologue de titane ont échoué, l'action de Flu-Na sur $TiCl_4$ dans le DME donne surtout le bi-fluorényle. Il semble que le tétrachlorure agit plutôt comme catalyseur de dimérisation, et cette réaction prédomine en faveur de la formation du complexe-π recherché.

Des réactions analogues avec d'autres chlorures des métaux de transition n'ont pas mené à des résultats positifs jusqu'à présent.

Discussion.

Dans ce qui suit nous nous proposons de dégager les principaux résultats de nos expériences en les traitant à la lumière de certaines considérations théoriques. Il serait utile de donner d'abord quelques notions sur la structure qui a été proposée pour les composés étudiés.

1. *Structure électronique.*

Les premières idées avancées par les théoriciens étaient de considérer les métallocènes comme des complexes de pénétration; mais ceci s'est révélé peu satisfaisant. Un modèle de structure qui repose sur des théories plus modernes a été élaboré par Dunitz et Orgel (22) et par Jaffe (23); il a été amélioré plus tard par W. Moffitt (24) pour interpréter les liaisons dans les molécules à cycles parallèles. Ballhausen et Dahl (25) l'ont modifié pour les cas où les cycles sont disposés à un angle quelconque, comme les composés qui nous intéressent. Nous donnons un résumé du travail de ces derniers auteurs (24 et 25). Le ferrocène est pris comme modèle.

Le problème est abordé par la théorie des orbitales moléculaires. On considère pour commencer les orbitales du métal, ensuite celles du ligand organique et on les combine pour former les orbitales moléculaires.

a) *L'atome métallique.*

Dans leur état normal (non excité) les métaux de transition de la première période longue ont leurs électrons distribués de la manière suivante :

$$(K)\,(L)\,(3s)^2\,(3p)^6\,(3d)^m\,(4s)^n.$$

L'orbitale s est unique.
Les orbitales p sont au nombre de trois.
Les orbitales d qui sont les plus importantes, sont au nombre de cinq.
Elles se distinguent d'après les composantes de leurs moments angulaires ml $(h/2\pi)$ suivant un axe, Oz par exemple :

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2.$$

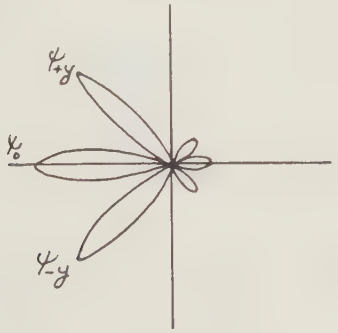
Elles ont pour symboles :

$$\begin{aligned} m_l &= \pm 2 \quad de_{2g}^{\pm} \\ m_l &= \pm 1 \quad de_{1g}^{\pm} \\ m_l &= 0 \quad\; da_g^{\pm} \end{aligned}$$

(Nous ne donnerons pas l'expression mathématique de chaque orbitale.) Le symbole (e) désigne des couples conjugués; (g) veut dire qu'elle sont paires (gerade), c'est-à-dire ne changent pas de signe par l'opération inversion, et 2 ou 1 symbolisent le changement par suite de l'opération de rotation autour de Oz (les facteurs $e^{\pm 2i\alpha}$ et $e^{\pm i\alpha}$ s'introduisent si on change les coordonnées r, θ, Φ en r θ, et $\Phi + \alpha$).
Les orbitales $3d$ et $4s$ sont à des niveaux d'énergie voisins. Les orbitales $4p$ se trouvent à des niveaux plus élevés et sont par conséquent plus excités. Elles ont pour symboles :

$$\begin{aligned} m_l &= 0 \quad\; pa_u \\ m_l &= \pm 1 \; pe_{1u}^{\pm} \end{aligned}$$

(u) désigne le fait qu'elles sont impaires (ungerade) par rapport à l'inversion. Les propriétés de transformation interviennent lorsqu'on envisage d'établir une liaison par une paire d'électrons. Pour que cette liaison soit possible, il faut que les deux orbitales considérées aient des propriétés de transformation identiques.
On dispose donc de neuf orbitales de l'atome métallique dont six sont liantes, les trois autres ne conviennent pas à cause de leur énergie trop élevée. Selon Moffitt, *les orbitales liantes sont du type s et d* (6 orbitales au total), les autres du type p. Selon Balhausen, les neuf orbitales sont du type hybride obtenues par des combinaisons des trois types à la fois; elles se séparent en *six liantes* et trois non liantes. Ces trois dernières sont importantes pour les composés qui nous intéressent. Elles ont la disposition suivante :



Ce sont les orbitales Ψ_y et Ψ_{-y} qui assurent la liaison avec les atomes du chlore (ou les autres ligands électronégatifs). Pour le fer, le nombre d'électrons disponibles est de 8, ils se répartissent de la manière suivante :

$$2\,de_{2g}^{+},\quad 2\,de_{2g}^{-},\quad 2\,sa_g,\quad I\,de_{1g}^{+},\quad I\,de_{1g}^{-}.$$

Pour les métaux de la colonne IV A on admet que l'atome métallique dispose de deux électrons libres $(MX)^{++}$, ils seront logés :

$$1\,de_{1g}^{+},\quad 1\,de_{1g}^{-}$$

les autres orbitales sont vides.

b) *Le ligand cyclopentadiényle.*

On conçoit que les orbitales $2p$ des atomes de carbone du cycle $(C_5H_5)^-$ se combinent linéairement pour donner :

$\Psi_0 = cp_a$ une orbitale fortement liante.
$\Psi_{\pm 1} = cp_{e1}^{\pm}$ deux orbitales moins liantes que Ψ_0
$\Psi_{\pm 2} = cp_{e2}^{\pm}$ deux orbitales fortement antiliantes.

(cp se rapporte aux cycles), les autres symboles représentent les propriétés de transformation.
Moffitt a démontré par des calculs que les orbitales $cp_1^{\pm}$ se trouvent au même niveau d'énergie que les orbitales $3d$ du métal. Si on considère les deux cycles, on dispose de six orbitales liantes qui doivent loger dix électrons. Une distribution possible est la suivante :

$(cpa_g)^2$, $(cpa_u)^2$, $(cpe_{1g})^2$, $(cpe_{1u})^4$ (10 électrons des deux cycles)

les orbitales e_2 ne participent pas à la liaison.

c) *Les orbitales moléculaires.*

Lorsque les deux cycles s'approchent de l'atome métallique pour former la molécule il se produit d'abord, sous l'effet du champ créé par les électrons des cycles, un réarrangement des électrons du métal qui se trouvent repoussés de certaines régions de l'espace pour s'accumuler dans d'autres et acquérir ainsi une disposition mieux adaptée pour former la liaison. On représente ceci par l'hybridation des orbitales sa_g et da_g qui donnent les orbitales ha_g et ka_g (voir fig. 7).
La liaison s'établit par le recouvrement des orbitales de_{1g} du métal et cpe_{1g} des cycles, car elles ont les mêmes propriétés de transformation et contiennent tous les deux des électrons célibataires. Ce recouvrement donne lieu à deux couples d'orbitales bien séparées (de point de vue énergie) un liante b_{1g} (b = bonding) et un antiliante re_{1g} (r = répulsive). En réalité les autres orbitales liantes du métal et des cycles vont se combiner également mais leur contribution à la liaison est faible.
Nous avons vu que les orbitales liantes sont au nombre de six; on peut y loger 12 électrons. C'est le nombre total d'électrons qui contribuent à la liaison, 5 électrons venant de chaque cycle et 2 électrons venant du métal. Pour les métaux IV A il se trouve que c'est justement le nombre total d'électrons disponibles. Par conséquent il n'y a pas de charges excédentaires. Mais si nous considérons le fer, le nombre total est de

$$2 \times 5 + 8 = 18$$

on dispose de 6 électrons excédentaires. Balhausen les fait occuper les orbitales ψ_0 et $\psi_{\pm y}$; selon Moffitt ce sont les orbitales p du métal qui les acceptent, mais avec une certaine résonance entre plusieurs modes d'occupation possibles.
Une des réussites de la théorie de Moffitt est le fait d'avoir prévu la distribution des électrons pour Cp_2Ti, où il reste deux électrons qui ne participent pas à la liaison métal-cycle. Il les loge dans les orbitales ha_g avec des spins antiparallèles, ce qui donne une molécule diamagnétique. Ceci a été vérifié plus tard expérimentalement.
D'après l'étude des propriétés de Cp_2MX_2 (M = IV A) nous avons vu que c'est le dérivé du titane qui est le plus stable, car la liaison métal-cycle est plus forte. On peut dire que ce sont les électrons $3d$ qui sont responsables de la liaison la plus stable avec $(C_5H_5)^-$, en effet nous avons

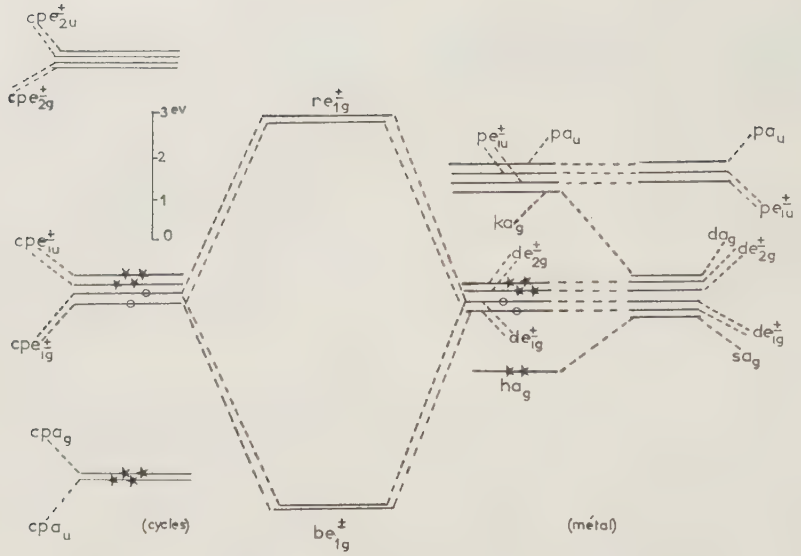


Fig. 7. — Diagramme des orbitales du ferrocène (d'après MOFFITT).

vu que $de_{1g}^{\pm}$ et $cpe_{1g}^{\pm}$ se trouvent au même niveau. Pour le Zr et le Hf, les électrons de valence se trouvant dans les couches 4 *d* et 5 *d*, leur énergie est plus élevée; on conçoit que dans ce cas le recouvrement des orbitales *de* et *cpe* est moins important.

Remarquons que ces théories sont approximatives et il est certain qu'en passant du ferrocène où nous avons une symétrie cylindrique des orbitales autour du métal aux composés tétraédriques où l'angle de la liaison cycle-métal-cycle n'est plus de 180°, une certaine perturbation des niveaux schématisés dans la figure 7 a lieu. Dans ces conditions une vérification de la théorie ne peut être valable qu'à la lumière des données précises sur la structure de la molécule avec des mesures des distances et des angles interatomique. Ce sont ces données qui manquent toujours.

2. *Spectres infrarouge.*

Plusieurs résultats ont paru sur l'analyse vibrationnelle IR des complexes π organométalliques, dont les travaux importants de H. FRITZ. Dans une étude assez complète il passe en revue toutes les données disponibles jusqu'à présent sur ce sujet (26).

Les idées essentielles consistent à considérer le squelette moléculaire comme étant constitué d'un petit nombre de masses vibrantes comportant le métal et les autres ligands, les cycles étant assimilables à des disques rigides. Le spectre IR devient une superposition 1°) des vibrations des ligands les uns par rapport aux autres, et 2°) des vibrations internes dues aux atomes du ligand lui-même, par exemple C — H ou C — C dans $(C_5H_5)^-$. Dans cette discussion nous allons compléter les spectres que nous avons présentés par un tableau qui représente les résultats de mesures en basse fréquence des composés Cp_2MX_2. Ensuite nous allons distinguer dans l'IR l'effet de trois sortes de ligands :

1) le ligand organique.

2) le ligand inorganique.

3) le ligand organique substitué.

Mesures en basse fréquence.

Les divers spectres que nous avons présentés couvraient la région 700 à 4 000 cm^{-1}. De plus, nous avons fait des mesures allant jusqu'à 400 cm^{-1} avec un spectrographe à réseau et pour certains dérivés jusqu'à 250 cm^{-1} avec un spectrographe à bromure de césium.

Signalons qu'une analyse vibrationnelle complète doit inclure les mesures des spectres Raman. Mais pour les composés que nous avons étudiés ces mesures sont difficiles en raison de la très faible solubilité dans les solvants non polaires.

D'après H. FRITZ, les fréquences dues aux vibrations métal-ligand sont au nombre de trois ou quatre, et ne doivent pas apparaître à des fréquences supérieures à 600 cm^{-1}.

Nous avons groupés les résultats dans le tableau II. Nous remarquons que les régions d'absorption sont au nombre de 3 :

TABLEAU II

Principales bandes infrarouge dans la région de 600 à 400 cm^{-1}.

Composé	Réseau			Prisme CsBr
Cp_2TiCl_2	590		415, 400	355
Cp_2TiBr_2	590		415, 400	
$(Cp_2TiCl)_2O$	590		410	
Cp_2TiS_5			415	
$Cp_2Ti(SCN)_2$	600		430, 410	
$Cp_2Ti(OCN)_2$	625 592 F		425, 405	
$Cp_2Ti(OH)Br$, H_2O	600 F		415	
Cp_2ZrCl_2	610			355, 335
$(Cp_2ZrCl)_2O$	610			340
$(Cp_2ZrBr)_2O$	610			350
$(Cp_2ZrI)_2O$	605			—
$Cp_2ZrI(OH)$, H_2O	610	500		
$[Cp_2Zr(OCN)]_2O$	635, 625 615			
$Cp_2Zr(NO_3)(OH)$, H_2O	610	505	425	
$Cp_2Zr(SCN)_2$	—	500		
$(Cp\text{-}Me)_2ZrCl_2$	610 F			
$[(Cp\text{-}Me)_2ZrCl]_2O$	600			
Cp_2HfCl_2				320
$(Cp_2HfCl)_2O$	610			310

a) *Région autour de 600 cm^{-1}.*

Cette absorption semble être bien caractéristique de la plupart des dérivés Cp_2MX_2; elle n'a pas été signalée pour les autres composés métalliques du cyclo pentadiène. A quoi peut-on l'attribuer.

Elle n'est pas due à une vibration interne du ligand organique, car une telle vibration serait commune avec l'ion ferricinium, par exemple, dont le spectre ne montre pas de bandes dans cette région. De plus l'intensité de la bande est variable (fig. 8); faible pour les dérivés Cp_2MX_2, plus forte pour $(Cp_2MX)_2O$ et surtout pour $(Cp-Me)_2ZrCl_2$, elle est intense pour $Cp_2Ti(OH)Br$ et plus particulièrement pour $Cp_2Ti(OCN)_2$. On est tenté de l'attribuer à une vibration métal-cycle qui serait propre à la symétrie de ces composés, la variation d'intensité serait due à un couplage avec d'autres modes de vibrations de la molécule (métal-oxygène, C — H aromatique d'un cycle mono-substitué). Signalons à cet effet que les vibrations M — CO dans $Fe(CO)_4Hg$ et dans $Fe(CO)_4Cd$ se trouvent à 604 cm^{-1} avec une intensité très forte.

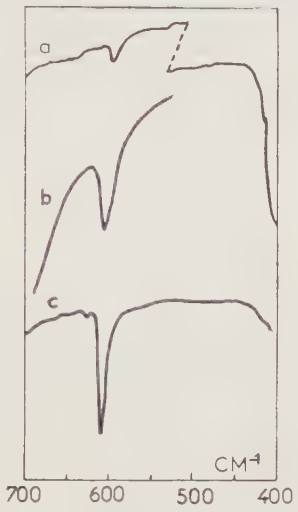


Fig. 8. — Spectres infrarouge dans le nujol (région 400-700 cm^{-1}) de :
a) Cp_2TiCl_2, *b*) $(Cp_2ZrBr)_2O$, *c*) $(Cp-Me)_2ZrCl_2$.

b) *Région autour de 400 cm^{-1}.*

La présence d'une absorption dans cette région, pour les composés de titane (fig. 8), et son absence pour les composés de zirconium, et de hafnium, montre qu'il s'agit très probablement d'une vibration métal-cycle. Pour l'ion ferricinium elle se trouve dans la même région, pour le ferrocène elle est très intense et se trouve à 470-500 cm^{-1}.

c) *Région explorée avec* CsBr.

Les mesures par cette technique deviennent plus délicates. Nous trouvons une absorption qui varie entre 330 et 350 cm^{-1} pour les composés de zirconium, et entre 310 et 330 pour ceux de hafnium. Pour Cp_2ZrCl_2 le maximum à 355 cm^{-1} est très net; d'après nous il s'agit ici également de vibrations métal-cycle.

Nous considérons maintenant le rôle des ligands :

1) *Le ligand organique.*

Les dérivés Cp_2MX_2 appartiennent au groupe de symétrie C_{2v}. On distingue cinq bandes principales dues aux vibrations internes du ligand organique; pour Cp_2ZrCl_2 ce sont les suivantes :

1) C — H extension à 3 100 cm^{-1};

2) C — C extension à 1 435 cm^{-1};

3) C — H déformation à 1 120 cm^{-1}.

4) C — H déformation à 1 020 et 810 cm^{-1}.

Elles ne sont pas modifiées par un changement du métal.

La bande à 1 120 cm^{-1} se distingue, car il est maintenant admis que son intensité décroît lorsque la liaison métal-cycle devient plus ionique (26). Très forte dans le ferrocène, elle devient moyenne pour l'ion ferricinium comme pour Cp_2MX_2 (M = IV A) et diparaît dans les spectres de CpK et de Cp_2Mn. Pour ces derniers composés qui appartiennent au groupe D_{5h} elle est interdite pour des raisons de symétrie. Elle s'est révélée importante pour les composés que nous avons étudiés, comme nous le verrons par la suite.

2) *Le ligand inorganique.*

Pour un métal donné, les spectres de tous les halogénures sont identiques. Cependant, des légères modifications apparaissent dans la région 810 à 1 020 cm^{-1} lorsque l'halogène est remplacé par d'autres groupements électronégatifs comme $(SCN)^-$ et $(OCN)^-$.

La passage de la structure Cp_2MX_2 à $(Cp_2MX)_2O$ apporte souvent des modifications importantes dans la position des vibrations internes des ligands organiques. Ceci mérite d'être considéré plus longuement.

Les dérivés $(Cp_2MX)_2O$.

Théoriquement ils appartiennent au groupe spatial C_{2v} aussi. La modification la plus importante qui caractérise leurs spectres est la disparition totale de la bande à 1 120 cm^{-1} présente dans tous les dérivés du type Cp_2MX_2.

Compte tenu de ce que nous venons de dire à ce propos dans le paragraphe précédent, ce phénomène indique le passage d'une structure relativement covalente pour Cp_2MX_2 à une structure moins covalente (ou plus ionique) pour $(Cp_2MX)_2O$, où la liaison métal-cycle pourrait être assimilée à la liaison dans les composés ioniques comme Cp_2Mn, Cp_2Mg. Or, ces derniers composés sont caractérisés par des réactions propres aux dérivés diéniques :

1) Ils s'hydrolisent rapidement dans l'eau et les acides.

2) Par carbonatation dans l'éther ils donnent l'acide cyclopentadiène-carboxylique.

3) En solution dans le benzène ou l'éther ils réagissent avec l'anhydride maléique pour donner des précipités rouges.

On sait que les dérivés $(Cp_2MX)_2O$ ne donnent pas lieu à de telles réactions Ceci pourrait s'expliquer par un manque de réactivité acquise par la molécule par suite de l'introduction de la liaison métal-oxygène; mais il n'est pas nécessairement en contradiction avec l'hypothèse que nous venons d'avancer sur la liaison métal-cycle dans ces composés.

La liaison métal-oxygène.

Parmi les composés que nous avons étudiés, certains possèdent la liaison M — O — M, d'autres la liaison simple M — O.

Les premiers ont une absorption caractéristique vers 750 cm^{-1}. Mais dans la série des dérivés de Ti, Zr, et Hf cette absorption a révélé un phénomène intéressant : la fréquence devient plus élevée lorsque le poids atomique du métal augmente. Ceci est contraire aux prévisions, si on admet que la constante de force ne varie pas quand on passe d'un métal à l'autre. Ces fréquences caractéristiques ont les valeurs suivantes.

Ti — O — Ti	755 cm^{-1} et 722 cm^{1}
Zr — O — Zr	775 cm^{-1} et 749 cm^{1}
Hf — O — Hf	784 cm^{-1} et 756 cm^{1}

Si on prend la valeur la plus faible comme étant due aux vibrations symétriques d'extension, on peut déduire des valeurs approximatives des constantes de force en appliquant une formule simple de l'oscillateur harmonique :

$f = \nu^2\mu\ (5{,}89 \times 10^2)$ μ = masse réduite des deux oscillateurs

ce qui donne les valeurs suivantes :

Ti — O	f = 3,6 mdyne/Å
Zr — O	4,4 mdyne/Å
Hf — O	4,9 mdyne/Å

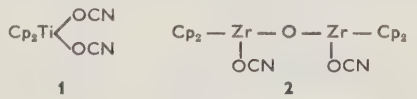
et montre que la constante de force de la liaison M — O va en croissant du titane au hafnium. Ceci est en accord avec un résultat analogue qui a été trouvé pour des mesures de constantes de force faites sur des oxyfluorures (11) de Zr et Hf; par un calcul analogue on trouve une valeur de f plus élevée pour Hf — O que pour Zr — O.

De l'ensemble des résultats que nous avons recueillis dans l'IR nous pouvons déduire aussi que la fréquence de la liaison M — O — M dépend peu de la nature des autres ligands coordonnés au métal, comme le montre le tableau suivant :

	cm^{-1}	cm^{-1}
$(Cp_2TiCl)_2O$	722	755
$(Cp_2TiBr)_2O$	730	762
$(Cp_2TiI)_2O$	715	
$(Cp_2ZrCl)_2O$	749	775
$(Cp_2ZrBr)_2O$	755	772
$(Cp_2ZrI)_2O$	735	
$[(Cp_2Zr(OCN)]_2O$	745	
$[(Cp\text{-}Me)_2ZrCl]_2O$	725	
$[(t.\,h.\ Ind)_2ZrCl]_2O$	725	

Ceci n'est pas étonnant, car l'interaction métal-cycle et métal-halogène sont faibles et se trouvent à des fréquences bien plus basses. Elles n'affectent pas les vibrations M — O — M.

L'autre type de liaison que nous rencontrons est la liaison simple M — O. Pour M = IV A, sa fréquence se trouve autour de 600 cm^{-1} et a été identifiée dans les alcoolates (27). Les deux dérivés **1** et **2** que nous avons préparés doivent comporter cette liaison :



1 **2**

En effet nous avons observé pour **1** une bande très intense située à 625 cm^{-1}, (fig. 9), que nous avons retrouvée dans le spectre de **2**, mais avec une intensité plus faible. Nous attribuons cette fréquence à une vibration M — O. Pour

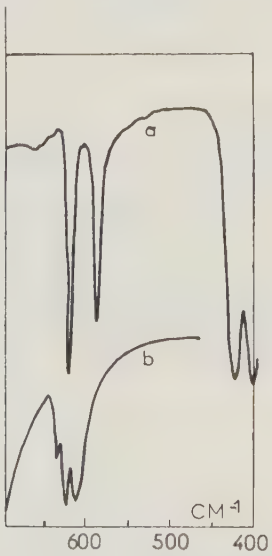


Fig. 9. — Spectres infrarouge dans le nujol de (région 400-700 cm^{-1}) de :

a) $Cp_2Ti(OCN)_2$, *b*) $[Cp_2Zr(OCN)]_2O$.

les hydroxydes et les nitrates nous avons trouvé également une absorption importante, mais à une fréquence plus basse (500 cm^{-1}). Il s'agit probablement d'un même type de vibration.

Les hydroxydes.

Les spectres (fig. 2) relatifs aux oxydes et hydroxydes hydratés permettent d'attribuer les nouvelles bandes qui apparaissent de la manière suivante :

La bande intense à 1 600 cm^{-1} est due à la liaison H — O — H. En effet, c'est une des trois vibrations fondamentales de cette molécule qui, pour la vapeur d'eau se trouve à 1 595 cm^{-1} (28). Elle a été signalée également dans les spectres des oxyfluorures hydratés de Ti et de Zr (11), où elle se trouve à 1 623 cm^{-1}. Sa présence indique qu'il s'agit d'un hydrate. Pour s'assurer qu'il en est bien ainsi, nous avons préparé le dérivé deutéré $Cp_2Zr(OD)Br$, D_2O; son spectre a montré la disparition de cette bande et l'apparition d'une nouvelle bande à 1 190 cm^{-1}. Le rapport des deux fréquences est de 1,4 (fréquence H_2O/D_2O vap. = 1,36). Les autres bandes O — H ont été décalées de la manière suivante :

O — H	O — D
3 200 cm^{-1}	2 162 cm^{-1}
3 350 cm^{-1}	2 380 cm^{-1}
3 470 cm^{-1}	2 470 cm^{-1}

Ces trois bandes sont attribuables à des vibrations O — H associé. On trouve aussi une bande étalée à 3 700 cm^{-1}, qui serait la deuxième vibration fondamentale H — O — H libre. Mais nous n'avons pas trouvé la fréquence correspondante dans le produit deutérié.

La bande à 990 cm^{-1} est probablement due à une vibration de déformation O — H, auquel correspond une bande à 740 cm^{-1} dans le produit deutérié.

3) *Le ligand organique substitué.*

a) *Dérivés du méthyle-cyclopentadiène.*

La bande à 600 cm^{-1} est plus intense que les dérivés du cyclopentadiène (fig. 8). Nous attribuons la bande à 1 500 cm^{-1} (6,68 μ) à des vibrations C — H du cycle aromatique substitué, (fig. 4).

b) *Dérivés de l'indène.*

La figure (5 *a*) montre le spectre de Ind_2TiCl_2 dans le KBr (le spectre de son homologue du zirconium est très semblable). Les bandes importantes sont :

1) A 3 100 cm^{-1} une absorption caractéristique du cycle aromatique.

2) Deux bandes, à 1 455 et à 1 490 cm^{-1}.

3) La très forte bande à 750-760 cm^{-1} due au cycle benzénique substitué.

On trouve une autre bande intense à 440 cm^{-1}. Les spectres des tétrahydroindényles correspondants montrent les modifications suivantes, (fig. 5 *b*) :

1) apparition de nouvelles bandes entre 2 850 et 3 000 cm^{-1} dues au C — H extension du groupement CH_2.

2) Augmentation en intensité de la bande à 1 500 cm^{-1}.

3) Disparition de la bande à 750 cm^{-1}, ce qui montre bien que le cycle benzénique s'est hydrogéné.

En plus la bande à 440 cm^{-1} disparaît. Elle serait donc probablement due au cycle benzénique.

c) *Dérivés du fluorène.*

Le spectre de Flu_2ZrCl_2 (16) montre deux caractéristiques importantes :

1) une bande à 1 600 cm^{-1} plus intense que dans les indényles; elle est due aux cycles benzéniques.

2) Un ensemble de bandes assez complexes dans la région de 710 à 850 cm^{-1} alors que le spectre du fluorène est plus simple et possède dans cette région deux bandes, une à 690 et l'autre à 740 cm^{-1}.

3. *Spectres RMN*

Tous nos résultats des mesures sont groupés au tableau III. Les solvants utilisés sont : l'acétone pour les dérivés de Cp — Me, le chloroforme pour tous les autres.

TABLEAU III

Valeurs des déplacements chimiques en RMN des dérivés R_2MX_2 *et* $(R_2MX)_2O$.

Composé	δ en ppm		J en c.p.s.
Cp_2ZrCl_2	6,50		
$(Cp_2ZrCl)_2O$	6,25		
Cp_2TiCl_2	6,61		
$(Cp_2TiCl)_2O$	6,32		
Cp_2HfCl_2	6,46		
$(Cp_2HfCl)_2O$	6,30		
$(Cp\text{-}Me)_2ZrCl_2$	2,20		
	6,20	triplet	3
	6,43	—	3
	6,50		
$[(Cp\text{-}Me)_2ZrCl]_2O$	2,20		
	5,91	—	2,4
	6,10	—	3
	6,2 à 6,3	multiplet	
(t.h. $Ind)_2TiCl_2$	1,2 à 3	multiplets	
	5,75 / 5,80	doublet	
	6,31	triplet	3
(t.h. $Ind)_2ZrCl_2$	1,5 à 3	multiplets	
	5,72 / 5,76	doublet	
	6,24	triplet	2,4
[(t. h. $Ind)_2ZrCl]_2O$	1,5 à 2,7	multiplets	
	5,54	triplet	3
	5,81	—	—
	6,13	—	—

Les spectres des dérivés Cp_2MX_2 ne présentent pas de particularités, car dans tous les cas on observe un seul pic situé autour de 6,5 ppm, et qui est dû aux protons cycliques équivalents. Cependant la valeur du déplacement chimique varie avec la nature de X. Ainsi, Beachell et Butter (29) ont observé, dans le cas où M = Ti, que l'effet d'écran (shielding effect) des protons cycliques augmente lorsque le substituant sur le métal devient plus électronégatif. Ceci est contraire aux prévisions, car on devrait s'attendre à ce qu'un substituant qui attire les électrons du métal fait diminuer en même temps l'effet d'écran des protons du cycle et provoque un déplacement chimique positif par rapport a un substituant de référence arbitrairement choisi. Ainsi on observe une « électronégativité apparente » dans l'ordre suivant :

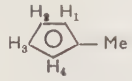
$$CH_3 > I > Br > Cl.$$

Les oxydes $(Cp_2MX)_2O$ que nous avons examinés montrent un seul pic de déplacement chimique négatif par rapport aux dihalogénures correspondants. L'anomalie de comportement est bien respectée ici aussi, car l'oxygène joue le rôle d'un ligand moins électronégatif que le chlore.

Mais le cas le plus intéressant dans l'étude des spectres RMN des dérivés R_2MX_2 est celui où R est un cycle substitué. La comparaison des spectres des dihalogénures avec ceux des oxydes montrent une différence dans les modes de couplages des protons qu'il convient de présenter en détail.

1) *Dérivés du méthyle-cyclopentadiène.*

Le choix du solvant joue ici un rôle important; le deutériochloroforme donne des spectres assez compliqués et mal résolus. Les mesures dans la deutério-acétone sont plus satisfaisantes, les bandes sont bien séparées et leur attribution devient plus aisée (fig. 10 *a*). Ainsi en partant des champs faibles, nous attribuons le pic à 6,50 ppm a une impureté due à la présence de Cp_2ZrCl_2. Ensuite on observe deux triplets symétriques l'un par rapport à l'autre situés à 6,43 et 6,20 ppm (J = 3 cps). Enfin un pic à 2,2 ppm dû au groupement CH_3, et dont la surface qui doit correspondre à trois protons nous sert comme référence pour évaluer la distribution des protons aromatiques. Ainsi nous trouvons par intégration, deux protons pour chaque triplet, au total 7 protons.



On peut assimiler les protons 1 à 4 à un système A_2B_2, car chaque triplet est bien l'image de l'autre. On peut dire ainsi que l'un des deux triplets est dû aux protons 2 et 3 avec $J_{21} = J_{23} = J_{34}$ le deuxième triplet est dû aux protons 1 et 4 qui couplent avec 2 et 3 avec $J_{12} \simeq J_{13}$ et $J_{34} \simeq J_{24}$.

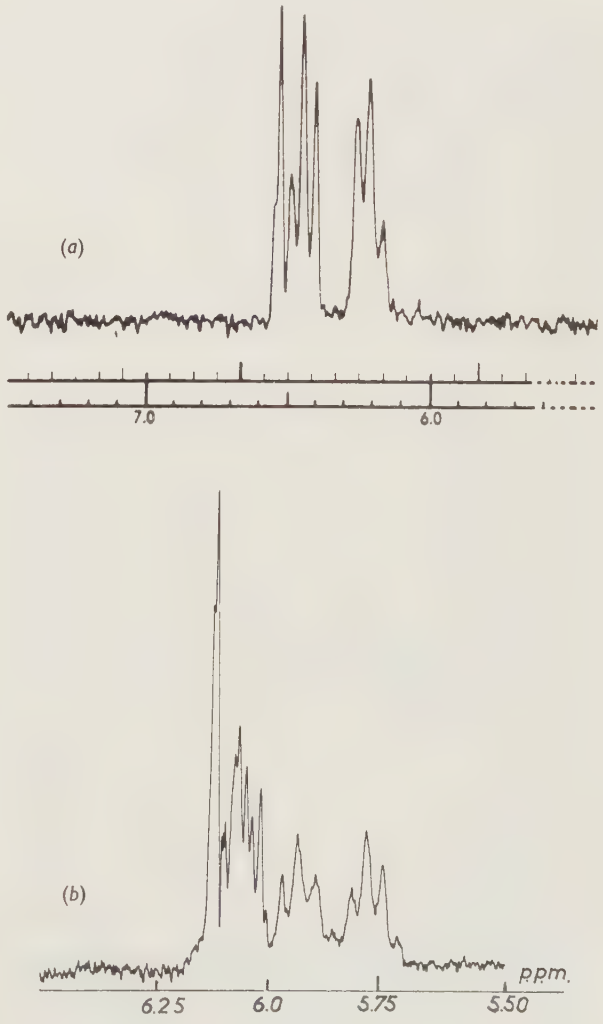


Fig. 10. — Spectres RMN dans l'acétone deutériée de :

a) $(Cp — Me)_2ZrCl_2$, *b*) $[(Cp\text{-}Me)_2ZrCl]_2O$.

Ceci est considérablement modifié dans le cas de $[(Cp - Me)_2ZrCl]_2O$ (fig. 10 *b*). Ainsi on trouve autour de 6 ppm :

1) Un singulet à 6,33 ppm que nous attribuons à $(Cp_2ZrCl)_2O$ présent comme impureté.

2) Un multiplet de 6,2 à 6,3 ppm, difficile à décomposer et dont la surface est égale à deux protons.

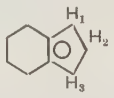
3) Un triplet à 6,10 ppm (J = 3 c.p.s.), surface = 1 proton.

4) Un triplet à 5,91 ppm (J = 2,4 c.p.s.), surface = 1 proton.

Ces deux triplets étant symétriques, peuvent être attribués aux protons 2 et 3 respectivement; ils se séparent des autres pics dus aux protons 1 et 4. Il apparaît ainsi que les protons 2 et 3 ne sont plus équivalents. Le nombre total de bandes augmente en raison de l'inégalité des constantes de couplages.

2) *Dérivés du tétra-hydroindène.*

Les spectres de $(t.h.Ind)_2MCl_2$ sont analogues lorsque (M = Ti, ou Zr). On observe, pour le dérivé de Zr (fig. 11 *a*) les déplacements chimiques suivants :



1) de 1 à 3 ppm des bandes complexes dues aux protons méthyléniques, surface = 8 protons

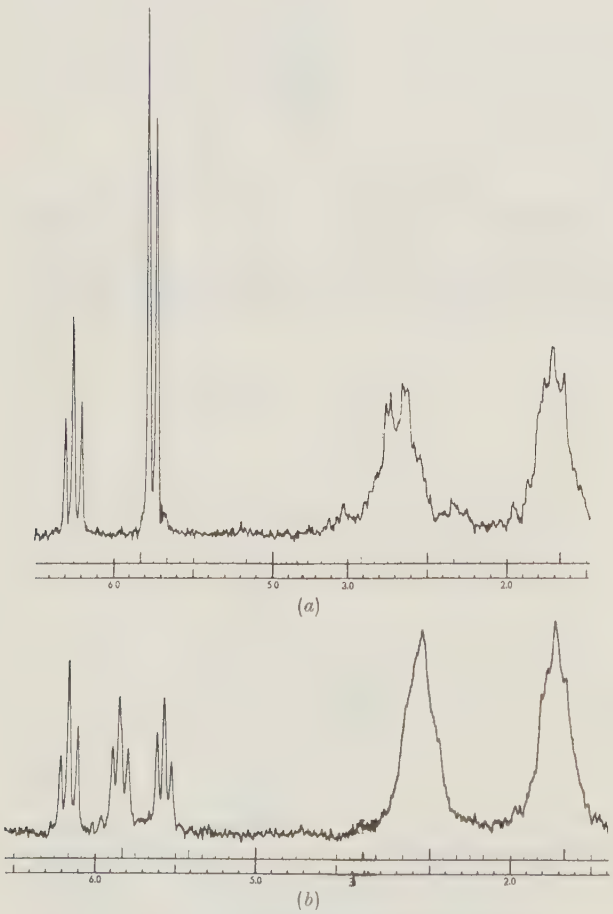


Fig. 11. — Spectres RMN dans le deutériochloroforme de : *a*) $(t.h.\ Ind)_2ZrCl_2$, *b*) $[(t.h.\ Ind)_2ZrCl]_2O$.

2) A 5,72 ppm un doublet dû aux protons 3 et 1 qui couplent, chacun avec 2, surface = 2 protons.

3) A 6,42 ppm (J = 2,4 c.p.s.) un triplet symétrique dû au couplage de 2 avec 1 et 3. Surface = 1 proton.

L'influence de la liaison M — O — M sur la liaison métal-ligand organique devient très nette dans le spectre de $[t.h.Ind)_2ZrCl]_2O$ (fig. 11 *b*). En effet, on y trouve à la place des deux bandes mentionnées en (2) et (3), trois triplets situés à :

5,54 ppm (J = 3 c.p.s.) surface = 1 proton
5,81 ppm (J = 3 c.p.s.) surface = 1 proton
6,13 ppm (J = 3 c.p.s.) surface = 1 proton

On peut les attribuer chacun au couplage d'un des protons avec les deux autres avec des J différents. Ici encore, les protons ne sont plus symétriques comme dans le produit dichloré, l'introduction de la liaison Zr — O — Zr ayant considérablement modifié la symétrie du cycle à 5 atomes de carbone qui assure la liaison avec le métal. Tout se passe comme si cette symétrie du cycle était perturbée par une liaison sélective carbone-métal.

Nous verrons que les données des mesures UV apportent des précisions supplémentaires à ce sujet.

Ainsi les cycles substitués peuvent renseigner par les mesures RMN sur la modification de la liaison métal-cycle dans les nouveaux dérivés à pont oxygène que nous avons préparés.

Les spectres électroniques.

L'analyse complète des spectres électroniques des dérivés que nous avons étudiés nécessite une connaissance plus

TABLEAU IV

Absorption UV des dérivés R_2MX_2 *et* $(R_2MX)_2O$.

Valeurs des longueurs d'onde et des coefficients d'extinction au maximum d'absorption.

Composé	Solvant	λ_{max} mμ	Kk	log ε
Cp_2ZrCl_2	Cyclohexane	330	30,3	2,96
		285	35,1	3,54
Cp_2ZrBr_2	—	335	29,9	3,0
		295	33,9	3,65
Cp_2ZrI_2	—	360	27,8	3,84
		295	33,9	?
$(Cp_2ZrCl)_2O$	—	275	36,4	4,07
$(Cp_2ZrBr)_2O$	—	280	36,6	3,88
$(Cp_2ZrI)_2O$	Chloroforme	282	35,4	4,03
Cp_2HfCl_2	Cyclohexane	300	33,3	3,01
		260	38,5	3,62
$(Cp_2HfCl)_2O$	—	255	38,4	4,14
Cp_2TiCl_2	—	385	36,0	3,28
		300	33,3	?
		258	35,1	4,04
$(Cp_2TiCl)_2O$	Chloroforme	410	24,4	4,00
		240	41,7	?
Cp_2TiBr_2	Cyclohexane	427	23,4	3,44
		327	30,6	3,74
		290	34,5	3,93
$(Cp\text{-}Me)_2ZrCl_2$	—	332	30,20	3,08
		290	34,5	3,49
$[(Cp\text{-}Me)_2ZrCl]_2O$	—	280	35,7	4,22
$(t.\ h.\ Ind)_2TiCl_2$	—	520	19,2	1,96
		300	33,3	
		270	37,0	4,20
$(t.h.\ Ind)_2ZrCl_2$	—	345	29,0	3,19
		305	32,8	3,37
$[(t.\ h.\ Ind)_2ZrCl]_2O$	—	285	35,1	4,01
$Cp_2Zr(SCN)_2$	Chloroforme	340	29,4	3,93
		300	33,3	3,56

précise de la structure et du comportement de ces dérivés dans les solvants. Ces données ne sont pas encore accessibles, ou sont quelquefois incohérentes. Ainsi, des études de cinétique faites par A. Jensen (30) font état de la dimérisation possible de Cp_2TiCl_2 dans certains solvants alors que des mesures de masse moléculaire (31) montrent que le composé est monomère. Les résultats de nos mesures sont groupés au tableau IV.

Les dérivés du zirconium que nous avons examinés sont plus nombreux que ceux du titane. Dans les deux cas les mesures sur les iodures n'étaient pas précises, en raison de la décomposition partielle en iode. Les dérivés du titane étant colorés, on observe une absorption dans le visible qui n'existe pas pour les dérivés du zirconium, ces derniers étant incolores. Pour établir un certain parallélisme, nous allons considérer l'absorption entre 200 et 350 mμ seulement.

Signalons que les spectres de Cp_2TiX_2 ont été analysés récemment par J. Chien (31).

1) *Composés du type* R_2MX_2 *(*R = *ligand organique).*

On observe en général *deux maxima*, un premier (type 1) situé entre 300 mμ et 350 mμ, ayant une valeur de ε autour de 10^3 (sauf dans le cas de Cp_2TiCl_2 et $(t.h.Ind.)_2TiCl_2$ où il est très étalé et la valeur de ε est incertaine). Pour $Cp_2Zr(SCN)_2$ ce maximum est déplacé par rapport aux dérivés halogénés et son ε a une valeur plus élevée. Nous attribuons cette première bande au transfert électronique du ligand inorganique (halogène, etc.) vers le métal central. Signalons que $TiCl_4$ en solution dans CCl_4 absorbe à 285 mμ avec ε = 7 000.

Un deuxième maximum beaucoup plus intense (type II) se situe à des longueurs d'onde inférieures à 300 mμ (fig. 12, 13, 14). Pour les dérivés du zirconium elle se trouve autour de 290 mμ et ne change pas beaucoup lorsqu'on change le ligand organique. Il est intéressant de remarquer

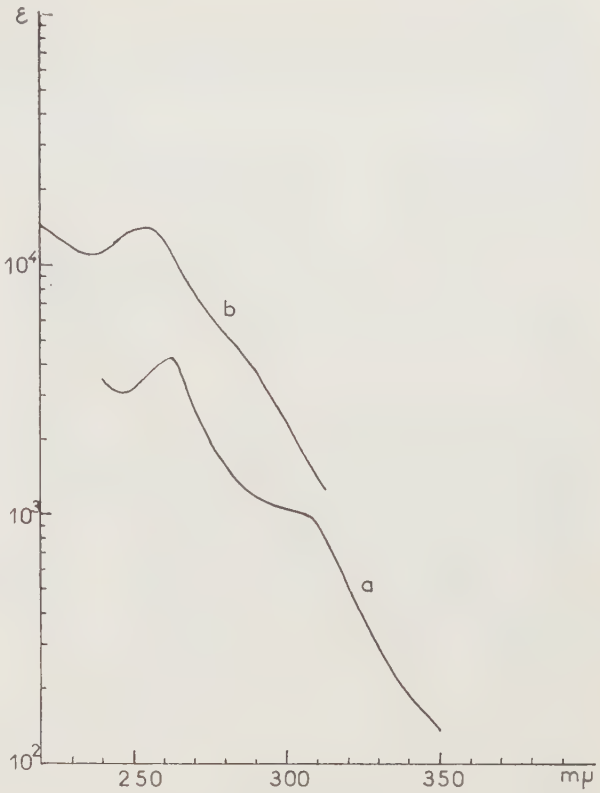


Fig. 13. — Spectres UV dans le cyclohexane de :
a) Cp_2HfCl_2, *b*) $(Cp_2HfCl)_2O$.

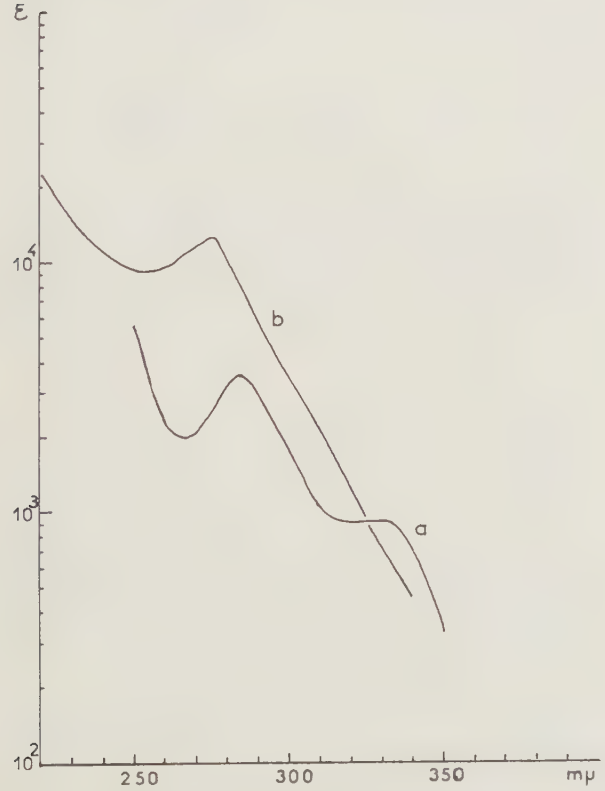


Fig. 12. — Spectres UV dans le cyclohexane de :
a) Cp_2ZrCl_2, *b*) $(Cp_2ZrCl)_2O$.

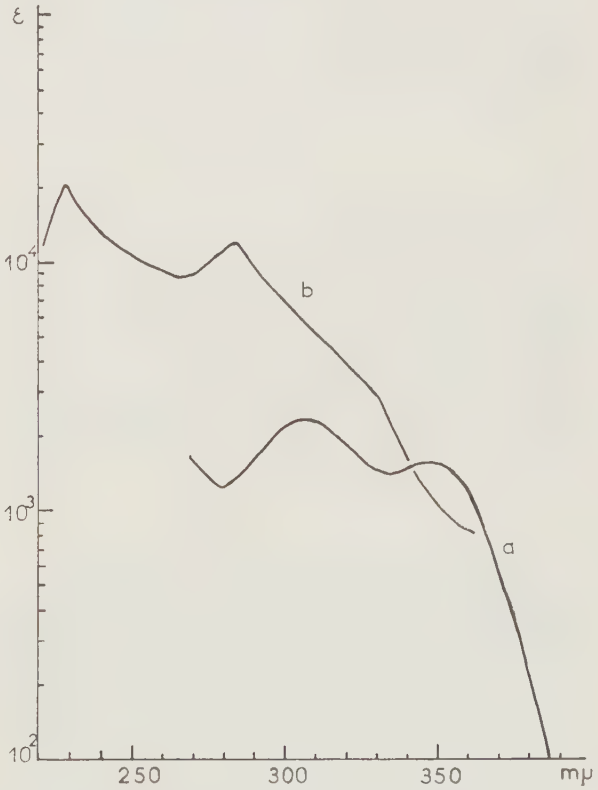


Fig. 14. — Spectre UV dans le cyclohexane de :
a) $(t.\ h.\ Ind)_2ZrCl_2$, *b*) $[(t.\ h.\ Ind)_2ZrCl]_2O$.

que ce maximum se trouve à 300 mμ pour $Cp_2Zr(SCN)_2$ également, avec une valeur de ε identique à celle du dérivé dichloré. On est tenté de l'attribuer au transfert métal ⟷ ligand organique, mais il est difficile de distinguer un tel transfert des transitions d'électrons entre les niveaux internes du ligand lui-même. Pour les dérivés de hafnium et de titane, ce maximum se trouve à des longueurs d'onde plus faibles que pour le zirconium.

2) *Composés du type* $(R_2MX)_2O$.

On trouve dans la plupart des cas un *seul maximum* situé à une longueur d'onde plus faible que le maximum du type II, (voir fig. 12, 13, 14) et ayant une intensité beaucoup plus forte. Pour M = Zr il se trouve entre 280 et 285 mμ quelle que soit la nature de R et de X. Encore une fois les dérivés du titane et du hafnium absorbent à des longueurs d'ondes plus faibles.

Si l'attribution que nous avons donnée aux bandes du type I et II est valable, nous pouvons dire que la disparition de la première dans le cas des oxydes est due à la nouvelle liaison M — O — M qui fait disparaître l'absorption due au transfert M ⟷ X. Dans ces conditions, l'absorption qu'on observe pour les oxydes est du type II, l'intensité accrue étant probablement due au changement de la nature de la liaison métal-cycle, le cycle ayant tendance à acquérir une structure quasiment diénique, comme dans Cp_2Hg qui, lui, absorbe à 286 mμ avec une valeur de ε très élevée aussi.

Ceci suppose que la liaison métal-cycle dans $(Cp_2MX)_2O$ devient plus localisée (ou moins délocalisée) que dans les dérivés du type Cp_2MX_2. Nous somme arrivés à cette même conclusion pour interpréter les spectres RMN des produits substitués sur le cycle.

Signalons enfin que nous n'avons pas observé d'absorption UV pour les dérivés du zirconium et du hafnium dans l'éthanol, malgré le fait qu'on peut les recristalliser dans ce solvant sans destruction. Il est peu probable que l'ionisation soit totale dans ce solvant, si jamais elle en est la cause. Des études de conductibilité pourraient mieux aider à comprendre ce phénomène qui reste à expliquer.

Conclusion.

Il est difficile de donner une classification nette des complexes métalliques avec les cycles aromatiques. Mais il est possible d'identifier trois types de liaisons métal-cycle dans ces complexes : la liaison π, la liaison σ et la liaison ionique, avec possibilités de trouver des composés ayant des propriétés intermédiaires. Ainsi le passage d'un type de liaison à un autre n'est pas discontinu.

Un même métal peut aussi donner deux sortes de liaisons avec un même ligand. Le fer donne le ferrocène, complexe π par excellence; il donne aussi l'ion ferricinium qui montre un certain caractère ionique (32); ceci est lié à la constante de force de la liaison métal-cycle.

On trouve :

pour le ferrocène 2,63 mdyne/A°
pour l'ion ferricinium 1,89-2,06 mdyne/A°

De même les métaux IV A donnent deux sortes de complexes; les dérivés R_2MX_2, qui d'ailleurs montrent une certaine analogie avec l'ion ferricinium, et les complexes de formule $(R_2MX)_2O$. Dans ces derniers la liaison métal-cycle est modifiée par rapport aux dérivés dihalogénés, ainsi que l'indiquent les données spectroscopiques suivantes :

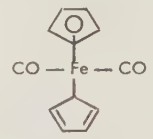
1) En IR la bande à 1 100 cm^{-1} disparaît totalement (dans les oxydes). Ceci montrerait d'après certains auteur (26) le passage à une structure plus ionique.

2) Pour les spectres électroniques, la bande située vers 320 mμ disparaît (dans les oxydes); celle située autour de 280 mμ se déplace vers les courtes longueurs d'onde et son ε augmente considérablement. Ceci aussi est une conséquence d'une structure plus ionique, quoique les correlations entre l'absorption UV et le type de liaison métal-cycle n'ont pas encore fait l'objet d'études détaillées comme en IR.

3) Pour les spectres RMN il faut distinguer deux cas :

a) *Cas où* R = C_5H_5. — Les dérivés dihalogénés et leurs oxydes montrent un seul pic dû aux cinq protons équivalents. Ceci n'est pas en contradiction avec l'hypothèse de deux structures différentes pour ces deux composés, car nous avons l'exemple de Cp_2Hg, complexe σ qui montre un seul pic (33), et l'exemple du dérivé

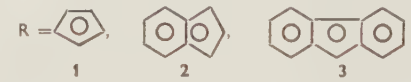
(π — Cp) Fe $(Co)_2$ (σ — Cp)



qui montre pour le cycle à liaison σ un seul pic également.

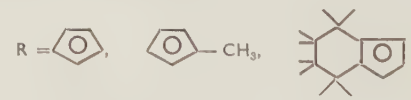
b) *Cas où* R = Me — Cp *et tétrahydro-indényle.* — Ce cas est plus intéressant. En raison des substituants sur le cycle les protons de ce dernier montrent un certain mode de couplage. Dans le cas des composés dihalogénés ce couplage indique pour les protons du cycle une symétrie qui dans le cas des oxydes n'existe plus. Si ce changement ne renseigne pas sur la nature exacte de la liaison métal-cycle dans les deux composés, il indique au moins que cette liaison est moins délocalisée pour les oxydes que pour les composée dihalogénés.

La stabilité de la liaison métal-cycle dépend surtout de la disponibilité des électrons sur le cycle. Ainsi dans la série R_2MX_2 où



la stabilité des complexes décroît quand on passe de **1** à **3**, c'est-à-dire lorsque le nombre des substitutants aromatiques sur le cycle augmente. En effet ces substituants sont des accepteurs qui attirent vers eux les électrons du cycle en C_5 et la liaison avec le métal se trouve ainsi affaiblie. Ceci devient très marqué pour le ligand fluorényle car aucun dérivé du type Flu_2 (Métal) n'a encore été isolé pour les métaux de la triade de fer qui forment cependant les métallocènes les plus stables.

Par contre, dans la série :



les substituants sur le cycle sont des groupements donneurs, et la densité électronique sur le cycle est ainsi augmentée. La liaison avec le métal devient plus stable. Dans le cas des dérivés R_2ZrCl_2 cet effet est même transmis par le métal à l'halogène pour renforcer la liaison Zr — Cl. Ceci se manifeste par la résistance croissante à l'hydrolyse lorsqu'on passe des dérivés où R = Cp à ceux où R = Me — Cp et ensuite à R = t.h.Ind. Ainsi pour avoir les oxydes $(R_2ZrCl_2)O$ il faut réaliser l'hydrolyse des dérivés dihalogénés de la manière suivante :

Pour Cp_2ZrCl_2 par action de la pyridine à froid
— $(Me — Cp)_2ZrCl_2$ — — pyridine + éthanol à chaud
— $(t.h.ind)_2ZrCl_2$ — — diéthylamine dans le pentane au reflux.

Enfin si on prend les tétrahalogénures des métaux IVA comme référence, le remplacement de deux halogènes par deux ligands aromatiques en C_5 stabilise la liaison métal-halogène. Ainsi $TiCl_4$ est très sensible à l'humidité alors que Cp_2TiCl_2 résiste même à l'eau chaude. De plus il devient possible de substituer aux halogènes des groupements électronégatifs comme $(OCN)^-$, $(SCN)^-$, et $(NO_3)^-$ ce qui n'est pas facile à réaliser d'une manière simple avec les tétrahalogénures.

Partie expérimentale.

Traitement du THF.

Le THF technique est purifié en le mettant plusieurs jours sur potasse. Il est ensuite distillé sur potasse, puis sur sodium ou encore mieux à partir d'une solution de naphtalène-sodium.

Traitement du Dicyclopentadiène.

On obtient le cyclopentadiène monomère par distillation du dicyclopentadiène commercial. On recueille la fraction qui passe à 43 °C et qui doit être utilisée immédiatement.

Nous avons utilisés les produits commerciaux sans purification supplémentaire.

I. — *Préparation de* Cp_2ZrCl_2.

La préparation de Cp_2ZrCl_2 se fait en deux étapes: d'abord la préparation de CpLi ou CpNa puis la réaction de ces dérivés avec $ZrCl_4$ anhydre.

1. *A partir de* CpLi: voir référence (6).

Extraction de Cp_2ZrCl_2 *pur.*

Pour avoir un produit pur il est indispensable de procéder à un bref barbotage de HCl gaz dans le ballon à la fin de la réaction. On chasse ensuite le THF sous vide et on extrait le solide au Soxhlet avec du chloroforme, d'où on cristallise le produit. F = 248 °C avec décomposition.

2) *A partir de* CpNa. — On prépare une dispersion de sodium que l'on couvre avec THF. On y fait arriver du cyclopentadiène. Au bout de 4h environ, on obtient une solution rouge de CpNa dans le THF (le sel lui-même est incolore, la coloration est due aux traces d'air). On verse sous azote, par petites quantités, cette solution sur une suspension de $ZrCl_4$ dans le THF refroidie dans un bain de glace, tout en maintenant une forte agitation. La couleur change progressivement pendant que la réaction se poursuit. On obtient à la fin une suspension jaune clair. On fait barboter du HCl gaz pendant quelques minutes, évapore le solvant et extrait au chloroforme. Cette dernière opération est indispensable pour obtenir un bon rendement. Sinon le solide se colmate pendant l'extraction au chloroforme.

2. — *Préparation de* Cp_2ZrI_2.

2 g de Cp_2ZrCl_2 sont mis dans un ballon. On y introduit 50 ml d'acétone sec et 3 à 4 g de KI bien sec. On chauffe au reflux pendant 2 à 3 h et évapore la totalité du solvant. On extrait le solide avec du benzène ou du chloroforme. Après une première cristallisation on obtient presque toujours un mélange de Cp_2ZrCl_2 et Cp_2ZrI_2. On purifie le produit par sublimation sous vide, Cp_2ZrI_2 ayant une tension de vapeur plus faible que Cp_2ZrCl_2 se sublime en dernier. On obtient ainsi des cristaux jaunes. F = 300 °C.

Analyse $C_{10}H_{10}ZrI_2$: Calc. %: C 25,27 H 2,12 I 53,41
Tr. : 25,74 2,27 52,76.

3. — *Préparation de* $(Cp_2ZrCl)_2O$.

A partir de Cp_2ZrCl_2.

Par action des amines, la réaction se fait facilement si on ne prend pas de précautions spéciales, c'est-à-dire si on utilise des solvants de pureté technique avec les bases organiques dans un récipient ouvert à l'air. Par addition d'une amine (aniline p. e.) sur une solution de Cp_2ZrCl_2 dans le THF on précipite les chlorhydrates. On filtre, et précipite le produit par addition du pentane ou de l'hexane au filtrat.

Une méthode plus rapide et plus avantageuse consiste à se servir de la pyridine comme solvant et comme base. En effet la solubilité y est plus grande que dans le benzène ou le THF et le procédé est plus simple.

Exemple: on fait dissoudre à froid un gramme de Cp_2ZrCl_2 dans 10 ml de pyridine technique. On ajoute de l'éther éthylique en excès. On obtient un précipité cristallin incolore qui contient le produit cherché souillé avec des chlorhydrates de pyridinium. On filtre, lave le précipité avec de l'alcool absolu pour dissoudre les chlorhydrates et sèche à l'éther éthylique.

Poids de $(Cp_2ZrCl)_2O$ obtenu: 700 mg.

Rdt = 75 %.

Le solide que l'on obtient par cette méthode est bien cristallisé et tout à fait incolore, à l'encontre du produit teinté en rouge que l'on obtient par action de l'aniline.

2) *A partir de* $ZrCl_4$.

On fait réagir par le procédé déjà décrit, 5 g de sodium sur du cyclopentadiène pour obtenir une solution de CpNa dans le THF. D'autre part, on introduit dans un ballon refroidi dans la glace et contenant 100 ml de THF 15 g de $ZrCl_4$ pur anhydre. On y ajoute progressivement la solution de CpNa durant 1 h avec agitation. On finit par avoir une suspension de couleur marron. Le solvant est ensuite évaporé et le solide extrait dans un Soxhlet avec du chloroforme. On obtient ainsi environ 10 g de $(Cp_2ZrCl)_2O$ ne contenant pas de Cp_2ZrCl_2. F = 300 °C.

Rdt = 50 %.

Il est à remarquer que si on met un léger excès de CpNa par rapport à la quantité indiquée le rendement tombe brutalement à 0; donc les quantités indiquées doivent être respectées.

Analyse $C_{20}H_{20}Cl_2OZr$:

Calc. %: C 46,80 H 3,52 Cl 13,72 Zr 35,6
Tr. : 45,41 4,07 13,75 33,7.

4. — *Ion* $Cp_2Zr(OH)^+$.

La précipitation de l'hydroxyde sous forme de bromure, iodure et nitrate ne se fait qu'en solution aqueuse riche en ions Cp_2Zr^{++} et Br^-, I^- ou $(NO_3)^-$.

On dissout 1 g de Cp_2ZrCl_2 (ou mieux Cp_2ZrBr_2) dans le minimum d'eau (3 à 4 ml). On ajoute 2 ml d'une solution saturée de KBr ou KI ou $NaNO_3$. On laisse reposer quelques minutes dans la glace. Il se dépose des cristaux prismatiques incolores que l'on filtre. Poids obtenu environ 0,1 g.

L'analyse pondérale donne pour formules:

1) $(C_5H_5)_2ZrBr(OH), 2H_2O$.

Analyse $C_{10}H_{15}O_3BrZr$:

Calc. %: C 33,89 H 4,27 Br 22 55
Tr. : 33,25 4,35 22,17.

2) $(C_5H_5)_2ZrI(OH), 3H_2O$.

Analyse $C_{10}H_{17}ZrIO_4$: Calc. %: C 28,60 H 4,06 I 30,03
Tr. : 26,85 4,08 29,98.

3) Pour les nitrates l'*analyse* donne:
Tr. %: C 34,25 H 4,23 N 4,90 Cl 0

Ceci n'est pas en bon accord avec les valeurs calculées. Mais la formule la plus probable est:

$$C_{10}H_{10}Zr(OH)(NO_3), xH_2O.$$

Ces produits sont solubles dans les solvants organiques polaires.

Par recristallisation dans l'acétone ou l'alcool, on obtient $(Cp_2ZrI)_2O$ ou $(Cp_2ZrBr)_2O$ dans les cas (1) et (2), et probablement $[Cp_2Zr(NO_3)]_2O$ dans le cas (3).

$[Cp_2Zr(OCN)]_2$: précipite par addition d'une solution de K OCN sur une solution de Cp_2ZrCl_2 dans l'eau. On filtre, sèche à l'alcool et recristallise dans l'acétone.

Analyse $C_{22}H_{20}O_3N_2Zr_2$: Calc. %: C 48,8 H 3,71 N 5,15
Tr. : 48,10 3,68 5,16.

$Cp_2Zr(SCN)_2$: on ajoute une solution d'un thiocyanate alcalin sur une solution de Cp_2ZrCl_2 dans l'eau. Le précipité est filtré, lavé à l'alcool et séché à l'éther. On peut le purifier par sublimation sous vide.

F = 260 °C; couleur jaune paille. Le produit est identifié par son spectre IR.

5. — *Préparation de* Cp_2HfCl_2.

Une solution de CpNa dans le THF est préparé à partir de 0,6 g de Na (0,026 mole). On le fait réagir sur une suspension de 4 g (0,0125 mole) de $HfCl_4$ dans le THF. On traite la suspension avec HCl gaz en fin de réaction, évapore le solvant et extrait au benzène :

Poids de Cp_2HfCl_2 obtenu 3 g.
Rdt = 63 %.

Analyse $C_{10}H_{10}HfCl_2$: Calc. % : C 31,6 H 2,6 Cl 18,7
Tr. : 32,8 2,9 19,4.

$(Cp_2HfCl)_2O$: il est obtenu par traitement à l'air libre d'une solution de Cp_2HfCl_2 dans le THF avec de l'aniline. On filtre le chlorhydrate et cristallise le produit.

Analyse $C_{20}H_{20}Hf_2Cl_2O$:

Calc. % : C 34,1 H 2,84 Cl 10,08
Tr. : 35,01 2,91 10,43.

6. — *Préparation de* Cp_2TiCl_2.

On fait réagir CpNa sur $TiCl_4$ anhydre dans les rapports 2 : 1. On procède comme pour la préparation de Cp_2ZrCl_2. L'extraction au solvant est plus longue (1 journée). Rdt = 70 %.

7. — *Préparation de* $(Cp_2TiCl)_2O$.

Par action des amines sur Cp_2TiCl_2 :

Le dispositif permettant d'opérer à l'abri de l'air comporte deux ballons à cols rodés, chacun muni d'un robinet latéral et les deux ballons pouvant se raccorder entre eux par deux rodages soudés bout à bout et séparés par une plaque de verre fritté.

Dans un des ballons on introduit 1 g de Cp_2TiCl_2, 50 ml de THF et 2 à 3 ml de propylamine technique (avec quelques gouttes d'éthanol). On adapte un réfrigérant, purge l'ensemble avec de l'azote et chauffe au reflux pendant 2 h tout en maintenant une surpression d'azote. Il apparaît un précipité cristallin des chlorhydrates de l'amine. On refroidit, adapte le rodage et le deuxième ballon et purge l'ensemble avec de l'azote.

Pour filtrer on fait une rotation de l'ensemble de 180 °C, adapte une prise de vide au robinet inférieur et diminue la pression dans le ballon inférieur progressivement. Lorsque tout le filtrat est passé, on continue l'évaporation du solvant sous le vide de la trompe à eau, le ballon étant mis dans un bain d'eau à 40 °C. Lorsque la grande majorité du solvant est évaporé et qu'il ne reste plus que 10 ml de solution, on voit apparaître des cristaux oranges en petite quantité. On arrête l'évaporation, ouvre le ballon à l'air et filtre le solide que l'on peut purifier par cristallisation dans le chloroforme.

Le rendement est médiocre en $(Cp_2TiCl)_2O$ mais par addition du pentane aux eaux-mères on peut recueillir un produit que nous n'avons pas pû identifier.

A partir de Cp_2TiCl.

Le dispositif décrit plus haut peut être utilisé pour cette préparation, 5 g de Cp_2TiCl_2 et 1 g de zinc en poudre sont mis dans un ballon. On ajoute 25 ml d'acétone pur et on le sature avec de l'azote. Au bout de quelques minutes d'agitation la solution verdit. On continue l'agitation pendant 1 h et filtre sous azote; on adapte au ballon contenant le filtrat un tube de garde contenant du P_2O_5. On ouvre la communication à l'atmosphère ambiante. Au bout de quelques heures la solution devient orange et on observe le dépôt de cristaux oranges. On filtre à l'air et recristallise le solide dans l'acétone.

Rdt ≃ 60 %.

Préparation de $(Cp_2TiBr)_2O$, $(Cp_2TiI)_2O$, *et* $[Cp_2Ti(NO_3)]_2O$.

0,5 g de Cp_2TiCl_2 sont mis dans un ballon avec 10 ml d'eau. On chauffe au reflux pendant 10 à 15 mn. Lorsque tout le produit est entré en solution on refroidit et filtre. On ajoute sur le filtrat 4 à 5 ml d'une solution saturée de NaBr, de NaI ou de $NaNo_3$ dans l'eau. On agite légèrement et laisse reposer le récipient contenant le mélange dans la glace. On amorce la cristallisation en frottant les parois avec un agitateur.

Au bout de quelques minutes il se dépose des cristaux oranges que l'on filtre sur Büchner. Ce sont des hydrates $(Cp_2TiX)_2O\ nH_2O$.

Poids de produits ainsi recueillis : 0,3 g.
Rdt ≃ 45 %.

Par simple chauffage sous vide à 100 °C ou par recristallisation dans l'acétone on obtient :

1) un produit orange $(Cp_2TiBr)_2O$ identifiable par son spectre IR fig. (1 *a*).

2) Un produit rouge $(Cp_2TiI)_2O$:

Analyse $C_{20}H_{20}I_2Ti_2O$: Calc. % : C 38,37 H 3,22 I 40,55
Tr. : 38,02 3,08 40,69.

3) Un produit orange $[Cp_2Ti(NO_3)]_2O$:

Analyse : Calc. % : C 48,40 H 4,02 N 5,65
Tr : 48,59 4,24 5,57.

$Cp_2Ti(OCN)_2$: Sur une solution aqueuse de Cp_2TiCl_2 préparée comme dans le paragraphe précédent on ajoute une solution aqueuse de KOCN en agitant fortement. Il précipite immédiatement un solide de couleur rouge-orange. On le filtre et le recristallise dans le benzène. La précipitation est presque quantitative.

Analyse $C_{12}H_{10}N_2O_2Ti$: Calc. % : C 54,60 H 3,82 N 10,61
Tr. : 53,26 3,96 10,47

$Cp_2Ti(SCN)_2$. — Par addition d'une solution de $NH_4(SCN)$ sur une solution de Cp_2TiCl_2, on précipite un produit cristallin de couleur rouge-marron que l'on peut recristalliser dans le benzène F = 280 °C.

Cp_2TiS_5. — Sur une solution de Cp_2TiCl_2 dans l'eau on ajoute $(NH_4)_2S$ en solution en excès. On précipite un solide rouge-marron, soluble dans la plupart des solvants organiques dans lesquels il cristallise bien. F = 248 °C.

Analyse $C_{10}H_{10}TiS_5$: Calc. % : C 35,50 H 2,96 S 47,4
Tr. : 35,67 3,05 45,66.

8 — *Préparation de* $(CpMe)_2ZrCl_2$.

La marche à suivre est la même que celle décrite dans la littérature (15) sauf en ce qui concerne l'extraction. Ainsi, en partant de 2,5 g de Na en poudre, une solution de CpMe-Na dans le THF est préparée. On l'introduit progressivement sur une suspension de 10 g de $ZrCl_4$ dans le THF refroidi dans la glace. Après quelques heures d'agitation on fait barboter un bref courant de HCl gaz, évapore la grande majorité du solvant sous vide, reprend le résidu avec une faible quantité de Et_2O et filtre sur Büchner. On extrait le solide avec du benzène et recristallise avec du cyclohexane pour avoir 7 g d'un solide blanc, F = 180 °C, sans décomposition.

Rdt ≃ 50 %.

9. — *Préparation de* $[(Cp — Me)_2ZrCl]_2O$.

1 g de dichlorure est mis dans 10 ml d'éthanol. On ajoute 2 ml de pyridine et chauffe jusqu'à dissolution complète. Au refroidissement, des cristaux de l'oxyde se déposent lentement. On filtre et lave à l'alcool, F = 170 °C.

9. — *Hydrogénation de* Ind_2TiCl_2 *et de* Ind_2ZrCl_2.

Nous avons utilisé un appareil à hydrogéner sous pression atmosphérique (34). Les quantités mises sont les suivantes :

1 g de Ind_2TiCl_2 ou $2{,}86 \times 10^{-3}$ moles;
50 mg de platine d'Adams.
30 ml de DME.
Volume d'hydrogène absorbé : 260 ml = $11{,}6 \times 10^{-3}$ moles.

L'hydrogénation dure 4 h environ. On voit que le volume d'hydrogène absorbé correspond bien au volume théorique (4 H_2 pour une molécule de Ind_2TiCl_2).

On filtre et évapore l'excès de solvant. Il cristallise 300 mg d'un produit rouge doré (tétrahydro $Ind)_2TiCl_2$, F = 220 °C.

Analyse $C_{18}H_{22}TiCl_2$: Calc. % : C 60,5 H 6,15 Cl 19,7
Tr. : 59,84 5,98 19,08.

De même en partant de :
2 g de Ind_2ZrCl_2, 50 ml de DME et de 50 mg de platine d'Adams, on obtient 750 mg de (tétrahydro Ind)$_2$ $ZrCl_2$ produit incolore, F = 203-204 °C

Analyse $C_{18}H_{22}ZrCl_2$:	Calc. % :	C 53,77	H 5,60	Cl 17,52
	Tr. :	54,00	5,50	17,70.

Les rendements en produits hydrogénés peuvent être considérablement améliorés si on exclut toute trace d'humidité pendant l'hydrogénation et si les solvants employés sont bien secs.

Préparation de [(*tétrahydro* Ind)$_2$$ZrCl]_2O$:

Dans un ballon on introduit 2 g de (tétrahydro Ind)$_2$$ZrCl_2$, 30 ml de pentane, et 4 à 5 ml de diéthylamine. On chauffe au reflux avec agitation pendant 15 mn. On filtre les solides, lave à l'alcool pour dissoudre les chlorhydrates, et sèche avec le minimum d'éther éthylique. On recueille ainsi 300 mg d'une poudre blanche, que l'on peut recristalliser dans l'éther éthylique, F = 175 °C.
Ce produit précipite aussi par chauffage dans l'eau de (t. h. Ind)$_2$$ZrCl_2$.

***

Les spectres IR ont été enregistrés sur des appareils Perkin Elmer :

Modèle Infracord		pour la région		4 000 à 700 cm^{-1}
— 237		—	—	4 000 à 400 cm^{-1}
— 21	avec prism CsBr	—	—	4 000 à 250 cm^{-1}

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un Varian A 60 à l'Institu de Chimie des Substances Naturelles du CNRS à Gif-sur-Yvette; les spectres UV sur un Cary 14.
Les analyses des éléments non-métalliques ont été effectuées au laboratoire de microanalyse du CNRS.

***

Je tiens à remercier vivement M. Ralph Setton, Maître de recherche, pour l'intérêt constant qu'il a montré à ce travail et pour ses conseils judicieux et ses suggestions. Je remercie également M. le Prof. C. K. Jorgensen pour ses idées sur l'interprétation des spectres électroniques.

Bibliographie.

(1) U. S. Patent No. 2911424, Nov. 3, 1959, Daniel Kauffmann.
(2) U. S. Patent No. 2922802, Jan. 26, 1960, Daniel Kauffmann.
(3) G. Natta et P. Corradini et *al.*, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 755.
(4) G. Wilkinson et J. Birmingham, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 4281.
(5) E. Samuel et R. Setton, *C.R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 308.
(6) E. Samuel et R. Setton, *C.R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 443.
(7) E. Brainina, R. Freidlina et A. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1964, **154**, 1113.
(8) D. Bradley, R. Mehrotra et *al.*, *J. chem. Soc.*, 1952, pp. 2027, 4204 et 5020.
(9) R. Kapoor et R. Mehrotra, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 422.
(10) A. Clearfield, *Rev. Pure et Appl. Chem.*, 1964, **14**, 91.
(11) Yu. Ya. Khartinov et Yu. A. Buslaev, *Izvest. Akad. Nauk. SSR*, otdelenie Khimi, 1962, No. 3, p. 393.
(12) S. A. Giddings, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 684.
(13) H. Noth et R. Hartwimmer, *Ber.*, 1960, p. 2238.
(14) H. Kopf et M. Scmidt, *Angew. Chem., Intern Ed.*, 1965, **4**, No. 11.
(15) L. Reynolds et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, **9**, 186.
(16) E. Samuel et R. Setton, *J. Organomet. Chem.*, 1965, **4**, 156.
(17) J. Osiecki et C. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.*, 1965, **3**, 107.
(18) R. L. Kugel et W. Hodgson, *Chem. et Ind.* (London), 1962, p. 1649.
(19) G. W. Scherf et R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, 1960, **38**, 697.
(20) G. W. Scherf et R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, 1960, **38**, 2450.
(21) G. W. Scherf et R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, 1961, **39**, 1961.
(22) Dunitz et Orgel, *Nature*, 1953, **171**, 121.
(23) H. Jaffe, *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 156.
(24) W. Moffitt, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 3386.
(25) C. J. Ballhausen et J. P. Dahl, *Acta Chem. Scandinavica*, 1961, **15**, 1333.
(26) H. P. Fritz, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. I, Academic Press, F. Stone et R. West Ed.
(27) C. G. Barraclough et D. C. Bradley, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 2601.
(28) G. Herzberg, *I.R. et Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York.
(29) H. Beachell et S. Butter, *Inorganic Chemistry*, 1965, **4**, 1133.
(30) A. Jensen, *Thèse*, 1965.
(31) J. W. Chien, *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 2477.
(32) I. Pavlik et J. Klikorka, Coll. *czech. chem. Comm.*, 1965, **30**, 664.
(33) T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **3**, 104.
(34) A. Vogel, *Textbook of practical organic chemistry*, Longmans, London.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 4e trimestre 1966.
Masson et Cie éditeurs, Paris.

Imprimé en France.